N° d'ordre : 136

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Claude LUSSAN

1re Thèse - Contribution de la résonance magnétique nucléaire à l'étude de la liaison hydrogène

2e Thèse - Propositions données par la Faculté

Soutenues le 2 Décembre 1964 devant la Commission d'Examen

M. PACAULT Professeur..... PRÉSIDENT

M. CHAMPETIER, Membre de l'Institut .....
M. LEMANCEAU, Professeur ..... } EXAMINATEURS
M. HOARAU, Professeur.....

1964

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0003

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

N° d'ordre : 136

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Claude LUSSAN

1re Thèse - Contribution de la résonance magnétique nucléaire à l'étude de la liaison hydrogène

2e Thèse - Propositions données par la Faculté

Soutenues le 2 Décembre 1964 devant la Commission d'Examen

M. PACAULT Professeur.....	PRÉSIDENT
M. CHAMPETIER, Membre de l'Institut	EXAMINATEURS
M. LEMANCEAU, Professeur	
M. HOARAU, Professeur.....	

1964

UNIVERSITE
DE
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE Recteur honoraire de l'Académie de CAEN.
M. KASTLER Professeur à la Sorbonne.
M.QUELET Professeur à la Sorbonne.
M. PISOT Professeur à la Sorbonne.
Mlle. JOSIEN Professeur à la Sorbonne.

Professeurs

M. DANGEARD ..... Botanique
M.GENEVOIX..... Chimie biologique et Physique végétale
M.MILLOUX..... Calcul infinitésimal
M.CAU..... Physique expérimentale
M. BRUS..... Chimie
M.AVEL..... Zoologie et Physiologie animale
M. ROUSSET..... Physique générale
M. ROGER..... Mécanique rationnelle
M.WEILL..... Anatomie comparée et Embryogénie
M. DUFRESNOY..... Mathématiques générales
M.LAFON..... Physiologie générale
M.BOUNHIOL..... Biologie animale
M. SERVANT..... Physique
M.CALAS..... Chimie organique
M.GAY..... Minéralogie
M. LAMARE..... Géologie (remplacé par M.EMBERGER)
M. PACAULT..... Chimie physique
M. SCHOELLER..... Géologie
M.DAVID..... Biologie végétale
M. COLMEZ..... Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR..... Biologie animale

M. VIGNEAUX..... Géologie

M. PANOUSE..... Zoologie(détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. ARZELIES..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. RIBEREAU-GAYON.....Oenologie et chimie agricole

M. RISS.....Mathématiques

M. GUIZONNIER.....Physique

M. DIEUZEIDE.....Biologie générale

M. HAGET.....Zoologie expérimentale

M. SEMIROT..... Astronomie

M. CHASTEL..... Physique nucléaire

M. HAGENMULLER.....Chimie minérale

M. ALLARD.....Chimie

M. CREAC'H .....Biologie animale S.P.C.N.

M. LOUDETTE.....Mécanique physique

M. PATY.....Chimie

M. BORDES..... Préhistoire

M. SECHET..... Botanique

M. LAFARGUE.....Physique (C.S.U. de Pau)

M. BAGANAS..... Mathématiques

M. VALENTIN.....Radioélectricité

M. ENNOUCHL.....Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. EYME.....Botanique

M. FRAINNET.....Chimie organique

M. RUAMPS..... Physique électronique

M. DESCHAMPS.....Chimie (C.S.U. de Pau)

M. HOARAU.....Chimie physique

M. LALANDE.....Chimie appliquée

M. MARCHAND.....Chimie

Mme. TISON.....Calcul des probabilités

M. GOTTIS..... Géologie approfondie

M. LEMANCEAU.....Chimie

M. CLASTRE.....Cristallographie physique

M. BLONDEL..... Mathématiques

M. SOURISSEAU.....Chimie M.P.C.-S.P.C.N.

M. JOUSSOT-DUBIEN.....Chimie S.P.C.-S.P.C.N.

M. MAYER.....Physique (C.S.U. de Pau)

Mlle. FAURE-MURET.....Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)

Mlle.LAFFITTE.....Physique M.G.P.

M. ROCH..... Physique

M. LOCHET..... Physique

M. VALADE..... Chimie organique

M. VINDT..... Biologie végétale

M. REGNIER..... Mathématiques

M. DESTRIAU.....Chimie

M. PETIT..... Physique corpusculaire

M. CLIN..... Géologie

M. BARAUD..... Chimie biologique

M. EMBERGER..... Géologie

M. CARDO..... Psychophysiologie

M. SIMONOFF.....Chimie physique

M. BOTHOREL..... Chimie

M. CHARRU..... Physique M.P.C.

Maître de conférences honoraire

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences

M. BONASTRE.....Chimie (C.S.U. de Pau)

M. LASCOMBE.....Chimie

M. RIMPAULT..... Mathématiques

M. VINH MAU..... Physique théorique

M. BARETS.....Biologie animale

M. GROMB..... Chimie (C.S.U. de PAU)

M. METTETAL..... Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. BELLON..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M HARDY..... Chimie

M. BERTHE..... Mathématiques (C.S.U. de Pau)

Mme. VINH MAU..... Physique théorique

M. BOUSSEAU..... Physique

M. RIBEREAU-GAYON..... Chimie organique

Pascal

M. DUBOST..... Physique (C.S.U. de Pau)

M. DUPUY..... Physique (C.S.U. de Pau)

M. MENRATH..... Physique

Conseiller administratif

M. LLORENS

A MES MAITRES

Monsieur le Professeur A. PACAULT

Monsieur le Professeur B. LEMANCEAU

A MA FEMME

A MES FILS

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux sous la direction de monsieur le Professeur PACAULT. Qu'il me soit permis de lui exprimer mon respectueux attachement et ma profonde gratitude de bien avoir voulu m'accueillir parmi ses chercheurs.

Monsieur le Professeur CHAMPETIER, membre de l'Institut, m'a fait l'honneur de venir juger ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je tiens à remercier tout spécialement monsieur le Professeur LEMANCEAU qui a pris une part active à cette étude. Ses conseils éclairés et amicaux ont joué un rôle décisif dans l'élaboration de cette thèse.

Monsieur le Professeur HOARAU a bien voulu participer au jury de cette thèse, je le prie d'agréer mes remerciements très respectueux.

Je remercie aussi très amicalement mes camarades du groupe de RMN, en particulier monsieur BIAIS et madame SOUTY pour leur aide précieuse, ainsi que les techniciens qui ont permis la résolution de problèmes expérimentaux délicats.

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A L'ETUDE DE LA LIAISON HYDROGENE

INTRODUCTION

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une des spectroscopies les plus récentes. Ses domaines d'application variés en ont fait dès sa naissance une technique de choix pour la résolution de structures cristallines ou de structures moléculaires.

Lorsqu'elle fut appliquée à l'étude de l'état liquide, plusieurs limitations se sont présentées, en particulier le domaine des faibles dilutions (inférieures à 0,01 en fraction molaire) est difficilement accessible ; la différence des énergies correspondant à deux états individuels - l'un associé, l'autre libre - est trop petite pour être décelée aux plus grandes fréquences utilisées dans les spectrographes actuels.

Ces limitations retardèrent les études quantitatives des associations par liaisons hydrogène, puisque d'une part les solutions concentrées sont le siège de plusieurs équilibres simultanés, et d'autre part l'expérience ne permet d'atteindre que la moyenne des états énergétiques.

Dans la première partie de ce travail, la plus importante, nous avons exploré systématiquement les possibilités théoriques d'associations d'alcools dans des solvants inertes ou complexants. L'exploitation des relations obtenues dans chacun des cas a pu être faite par confrontation avec le déplacement chimique expérimental mesuré sur des alcools convenablement choisis.

L'objet de la deuxième partie est un problème d'ordre plus expérimental que théorique. Nous avons essayé de déterminer la valeur exacte de la correction introduite lors de mesures en référence externe. Il nous a fallu pour cela mettre au point une balance de Pascal permettant des mesures très précises de diamagnétisme.

Enfin, dans une troisième partie, nous avons essayé d'interpréter les résultats de la RMN concernant les solutions associées à la lumière des théories de la thermodynamique statique.

PREMIERE PARTIE

Résonance magnétique nucléaire du proton dans les associations moléculaires.

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1963, p. 1100.

N° 77. — RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU PROTON DANS LES ASSOCIATIONS MOLÉCULAIRES,

par C. LUSSAN.

[*Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Bordeaux.*]

(*Manuscrit reçu le* 27.2.63.)

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE DU DÉPLACEMENT CHIMIQUE DU PROTON DANS LES ASSOCIATIONS MOLÉCULAIRES

I. — Introduction.

1) *Déplacement chimique.*

L'existence d'un moment magnétique nucléaire, suggérée par PAULI ([66]) en 1924 conduisit les chercheurs à déceler expérimentalement son paramagnétisme ([43]) très faible, puisqu'il est de l'ordre de 3×10^{-10} pour les protons de l'eau à température ambiante, de sorte qu'il est masqué par le diamagnétisme électronique.

Cette difficulté mit en évidence l'insuffisance des méthodes statiques, et orienta la recherche vers des voies nouvelles, telles les méthodes dynamiques, permettant de révéler sélectivement la susceptibilité nucléaire. Les efforts d'ESTERMAN et STERN ([27]) puis de RABI, furent poursuivis par PURCELL, TORREY et POUND ([72]) d'une part, et BLOCH, HANSEN et PACKARD ([13, 14]) d'autre part, qui donnèrent à la résonance son essor définitif.

Nous allons brièvement rappeler les notions indispensables à la compréhension de ce travail, les développements complets tant théoriques que techniques, peuvent être consultés dans de nombreux ouvrages ([1, 5, 28, 39, 69, 76, 30]).

L'état énergétique fondamental d'un noyau de moment magnétique μ et de moment cinétique I se décompose en $2\,I + 1$ sous-niveaux équidistants lorsqu'il est soumis à un champ magnétique statique H_0. L'intervalle entre deux sous-niveaux est $\frac{\mu H_0}{I}$.

L'énergie nécessaire pour induire des transitions est donc :

$$h\nu_0 = \frac{\mu H_0}{I}$$

d'où

$$\nu_0 = \gamma \frac{H_0}{2\pi} \qquad \text{avec} \qquad \gamma = \frac{2\pi\mu}{hI} \tag{1}$$

γ est le rapport gyromagnétique du noyau.

Il y a transition de résonance lorsque la fréquence du champ alternatif (*) vérifie la relation ([1]).

Le champ effectif H_0 auquel est soumis un noyau donné n'est pas égal au champ appliqué mais $H_0 = H\,(1 - \sigma)$ si H est le champ appliqué. σ est appelé la *constante d'écran* et est caractéristique de l'environnement électronique du noyau étudié. La constante d'écran du proton ne dépasse pas 10^{-5}.

Soient deux noyaux identiques ayant des constantes d'écran différentes σ_1 et σ_R. Pour une fréquence donnée le champ de résonance sera :

$$\frac{2\pi\nu_0}{\gamma} = H_0 = H_1(1 - \sigma_1) = H_R(1 - \sigma_R).$$

Par définition, on pose :

$$\delta = \frac{H_1 - H_R}{H_R} = \frac{(1 - \sigma_R) - (1 - \sigma_1)}{1 - \sigma_1} = \frac{\sigma_1 - \sigma_R}{1 - \sigma_1} \simeq \sigma_1 - \sigma_R$$

δ est appelé déplacement chimique du noyau 1 par rapport au noyau R.

Si deux noyaux identiques ont des constantes d'écran identiques, ils résonnent à la même fréquence, c'est le cas par exemple des protons du groupe CH_3 qui donnent une seule raie.

Dès l'utilisation de la RMN comme méthode d'investigation des associations moléculaires, les

(*) Si $H_0 = 10\,000$ gauss par exemple, la fréquence de résonance du proton est $\nu_0 = 42{,}6$ Mc.sec^{-1}.

premières études montrèrent que le déplacement chimique du proton d'une substance donnée varie avec l'état dans lequel elle se trouve — gazeux, liquide, solution.

Ce déplacement très faible lorsqu'il s'agit de molécules non polaires et magnétiquement isotropes, devient très grand pour des substances aptes à former des liaisons hydrogène. Ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois par ARNOLD et PACKARD [6] sur l'alcool éthylique. La raie du groupe hydroxyle se déplace vers les champs forts lorsque la température ou la dilution dans un solvant inerte augmentent. L'interprétation qualitative est due à LIDDEL et RAMSEY [50].

Par la suite, de nombreux chercheurs ont montré des corrélations entre le déplacement de la raie du proton associé (en fonction de la température ou de la dilution) et les spectres infrarouges [36, 37, 57, 75, 29]. D'autres ont étudié le déplacement en fonction du pK des solvants complexants [17, 53, 58], des enthalpies de formation [22, 23, 26] ou des constantes d'association par liaison hydrogène [58, 80]. L'effet π qui avait fait l'objet de travaux infrarouges [41, 42] a été repris en RMN [2].

Divers auteurs ont calculé des courbes théoriques d'association ou de complexation [10, 58, 80, 54, 49] en particulier MAVEL dans les mélanges eau-solvants organiques. L'approximation simplificatrice faite par MAVEL sur l'additivité des phénomènes d'association et de complexation ne se justifie que dans le cas de constantes extrêmement faibles, mais non dans le cas d'alcools où l'association peut être importante.

L'étude quantitative doit tenir compte de nombreux facteurs : nature des polymères, valeurs des différentes constantes d'équilibres, influence du milieu sur ces constantes, déplacement chimique du proton dans une association donnée.

La multiplication des paramètres impose une limitation du choix des mélanges, nous avons ainsi exclu les systèmes

$$\mathrm{R-OH\ldots XHR\ (avec\ X = O,N..)}$$

qui présentent quatre types d'interaction OH...H, OH...X, XH...X, XH...O. C'est le cas par exemple des mélanges alcools ou phénol-aldéhydes, alcools ou phénols-amines primaires ou secondaires, pour lesquels l'étude quantitative est alors très compliquée.

Nous avons aussi considéré simultanément les divers phénomènes dans tout le domaine de concentration, utilisant pour cela le modèle des solutions idéales associées proposé par PRIGOGINE [70]. Nous avons néanmoins précisé la forme des courbes dans la région des faibles concentrations en alcool. En outre, nous avons négligé les interactions faibles du type Van der WAALS.

2) *Phénomène d'échange.*

On sait que dans un liquide ou une solution dans lesquels les molécules sont en interaction forte par liaison hydrogène la durée de vie des états associés, bien que légèrement supérieure aux chocs moléculaires, est très faible. Elle est par exemple de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-10} seconde dans l'eau ou dans les alcools, comme l'a montré la relaxation diélectrique [33, 56].

Ce temps de vie est une caractéristique physicochimique de la solution et est évidemment indépendante de la méthode d'observation. Ainsi la spectroscopie infrarouge dont la « période d'observation » (de l'ordre de 10^{-13} s) est inférieure à la durée de vie peut saisir chaque individualité.

En revanche, « la période d'observation » de la RMN n'est que de 10^{-6} seconde et le résultat de l'observation est une moyenne de plusieurs états devenus par le fait indiscernables.

Aussi, faut-il insister sur cette particularité fondamentale avant d'aborder l'étude quantitative.

L'analyse mathématique de l'échange réel, c'est-à-dire le cas d'un noyau passant rapidement d'une position A à une position B distincte, a été effectuée par de nombreux auteurs [21, 31, 32]. Nous n'exposons pas leurs développements théoriques; le résultat montre que le déplacement chimique observé est une valeur moyenne des divers déplacements, chacun étant affecté d'un « poids » égal au nombre de protons perturbés. Chaque proton placé dans un environnement chimique donné résonne pour une fréquence donnée. La fréquence moyenne est alors :

$$\nu - \frac{\mu \mathrm{H}}{Ih} = \frac{\nu_1 n_1 + \nu_2 n_2 + \ldots + \nu_i n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_i} = \frac{\sum_i \nu_i n_i}{\sum_i n_i}$$

n_i étant le nombre de protons dans l'état i.

Le déplacement chimique par rapport à une raie de référence est par définition :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_R}{\nu_R}$$

c'est-à-dire

$$\delta = \frac{n_1(\nu_1 - \nu_R) + n_2(\nu_2 - \nu_R) + \ldots + n_i(\nu_i - \nu_R)}{\nu_R(n_1 + n_2 + \ldots + n_i)} = \frac{\sum_i n_i(\nu_i - \nu_R)}{\nu_R \sum_i n_i}$$

Appelons δ_i le déplacement chimique du proton perturbé i, on obtient

$$\delta = \frac{\sum_i n_i \delta_i}{\sum_i n_i} \qquad (3)$$

L'application de cette relation à l'étude de la liaison hydrogène n'impose pas au proton considéré un changement effectif de site, il peut rester solidaire de la même molécule mais il est soumis successivement à des perturbations différentes, phénomène équivalent au passage d'un site A à un site B.

Le calcul de δ fait intervenir un certain nombre de grandeurs définies dans le paragraphe suivant.

3) *Notations employées.*

Pour faire le calcul du déplacement chimique, nous avons conventionnellement choisi pour champ de référence, le champ de résonance du proton hydroxylique du monomère ce qui permet de simplifier les équations.

Nous avons appelé :

- x_A^0 la fraction molaire d'alcool, supposée entièrement à l'état de monomère;
- x_B^0 la fraction molaire de solvant complexant;
- x_S^0 la fraction molaire de solvant inerte;
- n_2 le nombre de moles de dimères dans le mélange et n_i le nombre de polymères d'ordre i;
- c_1 le nombre de moles de complexes;
- δ_A le déplacement de la raie du proton engagé dans un dimère ouvert;
- δ_{A_2} et δ_{A_3} le déplacement du proton dans un dimère cyclique et un trimère cyclique;
- δ_B le déplacement dans un complexe AH...B;
- K_1 la constante d'association d'un alcool dans le cas d'un équilibre monomère dimère ouvert, ou en chaînes ouvertes;
- K_1' la constante d'association monomère dimère cyclique;
- K_1'' la constante d'association monomère trimère cyclique;
- K' la constante d'association des chaînes dans l'hypothèse de Coggeshall et Saier;
- K_2 la constante de complexation;
- δ_1 le déplacement chimique dans l'association;
- δ_2 le déplacement chimique dans la complexation;
- δ_3 le déplacement chimique dans un mélange ternaire.

Les grandeurs expérimentales directement mesurées sont x_A^0, x_B^0, x_S^0, δ_1, δ_2, δ_3.

Les valeurs des δ sont données au facteur 10^{-6} près : c'est-à-dire, exprimées en p.p.m. comme il est habituel.

4) *Signification de δ_A et δ_B et nature de la perturbation.*

La définition du déplacement chimique est $\delta = \sigma - \sigma_B$; δ est donc une mesure de la variation de la constante d'écran. La référence choisie étant le déplacement chimique de OH dans une molécule à l'état de monomère, les déplacements chimiques de OH dans un dimère ou un complexe sont respectivement :

$$\delta_A = \sigma_A - \sigma_0$$
$$\delta_B = \sigma_B - \sigma_0$$

σ_0 est la constante d'écran du monomère, σ_A est celle du dimère et σ_B celle du complexe.

On voit que δ_A et δ_B mesurent la perturbation du nuage électronique de OH lorsqu'il y a formation d'un dimère ou d'un complexe.

Il est intéressant de connaître les valeurs de δ_A et δ_B pour deux raisons.

1) On peut comparer les δ_A de différents accepteurs d'électrons (alcools, acides carboxyliques-amines secondaires) ou comparer les δ_B d'un accepteur avec divers donneurs (par exemple *t*-butanol avec amines, éthers, cétones).

2) Les valeurs de δ_A et δ_B pourront servir à vérifier les théories de la perturbation de la constante d'écran lorsqu'il s'établit une liaison hydrogène et permettre ainsi une approche de sa nature intime.

Celle-ci n'est pas encore exactement connue car les méthode spectroscopiques ne donnent pas de renseignements précis sur la répartition électronique dans une liaison hydrogène. Il semblerait que la RMN qui étudie l'écran diamagnétique des noyaux puisse donner des résultats intéressants, mais pour le moment, les théories de la constante d'écran n'en sont qu'à leurs débuts.

D'après Ogg et Diehl ([24, 64, 65]) la RMN indique une prédominance de l'aspect électrostatique sur l'aspect covalent. Pour Schneider et Pople ([78]) on peut considérer deux effets principaux.

1) Le proton de la molécule AH est soumis à un champ magnétique dû aux courants induits dans l'atome donneur (O,N etc...).

2) La présence du donneur perturbe la structure électronique de la liaison AH et par conséquent modifie sa constante d'écran.

Ceci est à rapprocher de l'interprétation électrostatique; si le proton est attiré il y a diminution de la densité électronique de la liaison AH, la raie du proton associé se déplace donc vers les champs faibles.

Alexandrov et Sokolov ([3, 4]) voient cinq facteurs de variation de σ dans une liaison AH...B :

a) variation de polarisation de AH;
b) variation de longueur de AH;
c) déplacement du centre de charge de B vers H;
d) action du champ créé par B en H;
e) action des électrons π non appariés de B (orbitales « associantes »).

Ils estiment la variation de densité électronique à 15 % et constatent l'accroissement de la polarité

de la liaison AH ainsi que la covalence partielle de H...B.

II. — Calcul du déplacement chimique du proton dans les auto-associations.

Lorsqu'une molécule d'alcool, par exemple, est associée à une autre molécule d'alcool par l'intermédiaire d'un proton, le déplacement chimique observé δ est fonction du degré et de la structure de l'association.

La solution d'un alcool dans un solvant inerte contient en équilibre des espèces chimiques de nature différente.

δ peut être calculé en faisant différentes hypothèses : présence dans la solution des équilibres :

monomère $\rightleftarrows$ dimère ouvert ou cyclique
monomère $\rightleftarrows$ trimère cyclique
monomère $\rightleftarrows$ polymères en chaîne.

Les calculs qui suivent sont faits en supposant que ces solutions obéissent aux lois des solutions idéales associées (*).

1) *Équilibre monomère dimère ouvert ou cyclique.*

Les équilibres sont respectivement :

$$\underset{x_A^0 - 2n_2}{2\,AH} \rightleftarrows \underset{n_2}{AH...AH} \quad K_1 \text{ (constante d'équilibre)}$$

$$\underset{x_A^0 - 2n_2}{2\,AH} \rightleftarrows \underset{n_2}{\begin{matrix} A & - & H \\ \vdots & & \vdots \\ H & - & A \end{matrix}} \quad K_1' \text{ (constante d'équilibre)}$$

La fraction molaire de solvant inerte étant $x_S^0 = 1 - x_A^0$, le nombre total de particules est dans les deux cas égal à $1 - n_2$.

Les constantes d'équilibre ont donc même expression.

$$K_1 = K_1' = \frac{n_2(1 - n_2)}{(x_A^0 - 2n_2)^2}.$$

Il est commode pour la suite des calculs d'introduire le changement de variable $u = \frac{n_2}{x_A^0}$

$$K_1 = K_1' = \frac{u(1 - ux_A^0)}{x_A^0(1 - 2u)^2}. \qquad (4)$$

Déplacement Chimique.

La structure du dimère joue un rôle important dans l'expression du déplacement chimique. Si le dimère est ouvert un seul proton est perturbé et le déplacement par rapport au monomère est :

$$\delta_1 = \frac{n_2}{x_A^0}\delta_A = u_A\delta_A$$

puisque l'origine des déplacements est par convention celui du monomère.

On trouve :

$$\delta_1 = \frac{4x_A^0K_1 + 1 - \sqrt{4x_A^0K_1(2 - x_A^0) + 1}}{2x_A^0(4K_1 + 1)}\delta_A. \qquad (5)$$

Le signe du radical vient de ce que u doit être compris entre 0 et 1.

Cette formule est vérifiée à toute concentration dans le cas d'alcools où un effet stérique important empêche la formation de polymères d'ordre supérieur à deux. C'est le cas par exemple du diterbutylcarbinol, choisi pour cette raison, que nous étudierons ultérieurement.

Lorsque x_A^0 tend vers zéro, u et par conséquent δ_1, tendent également vers zéro $(\delta_1)_{x_A^0 \to 0} = 0$. On montre aussi que la pente à l'origine est

$$\left(\frac{d\delta_1}{dx_A^0}\right)_{x_A^0 \to 0} = K_1\delta_A. \qquad (6)$$

Si le dimère est cyclique, il y a deux protons perturbés et la valeur du déplacement chimique est

$$\delta_1 = \frac{2n_2}{x_A^0}\delta_{A_2} = 2u\delta_{A_2},$$

$$\delta_1 = \frac{4x_A^0K_1' + 1 - \sqrt{4x_A^0K_1'(2 - x_A^0) + 1}}{x_A^0(4K_1' + 1)}\delta_{A_2}. \qquad (7)$$

La pente et la limite, quand x_A^0 tend vers zéro, sont respectivement

$$\left(\frac{d\delta_1}{dx_A^0}\right)_{x_A^0 \to 0} = 2K_1'\delta_{A_2}, \qquad (8)$$

$$(\delta_1)_{x_A^0 \to 0} = 0.$$

2) *Équilibre monomère-trimère cyclique.*

La présence de polymères cycliques est possible dans des solutions suffisamment concentrées, mais il semble que le trimère, à cause de sa configuration, soit le plus probable ([80]). Certains auteurs ([75]) pensent même que « le cycle formé stabilise le complexe par délocalisation électronique ». Sans pouvoir confirmer une telle hypothèse nous allons envisager l'influence du trimère cyclique sur la forme des courbes du déplacement chimique en fonction de x_A^0.

$$\underset{x_A^0 - 3n_3}{3\,AH} \rightleftarrows \underset{n_3}{\begin{matrix} & H & \\ A & & A \\ | & & \vdots \\ H & & H \\ & A & \end{matrix}}$$

(*) Cette hypothèse se trouve vérifiée *a posteriori* dans un large domaine de concentration dans un cas au moins (voir deuxième partie).

Posons

$$\frac{n_3}{x_A^0} = u \qquad \text{et} \qquad \delta_1 = 3u\delta_{A_3}$$

la constante est :

$$K_1'' = \frac{n_3(1-2n_3)^2}{(x_A^0 - 3n_3)^3} = \frac{u(1-2x_A^0 u)^2}{x_A^{02}(1-3u)^3}. \qquad (9)$$

On trouve comme limite $(\delta_1)_{x_A^0 \to 0} = 0$, mais la pente $\left(\frac{d\delta_1}{dx_A^0}\right)_{x_A^0 \to 0}$ est nulle et n'est plus comme précédemment une fonction de K et δ_A.

3) *Équilibre monomère polymères supérieurs.*

Il y a actuellement deux hypothèses simplificatrices sur le mode d'association en chaînes. Celle de Mecke ([61]) dans laquelle toutes les constantes sont identiques. Celle de Coggeshall et Saier ([18]) dans laquelle la constante d'équilibre monomère dimère est différente des constantes d'équilibres polymères d'ordre k, polymère d'ordre $(k+1)$; k étant supérieur à deux.

A) *Hypothèse de Mecke.*

Les équilibres s'écrivent

$$\begin{array}{rcl} 2\,\underset{n_1}{AH} & \rightleftarrows & \underset{n_2}{AH...AH} \\ AH...AH + AH & \rightleftarrows & \underset{n_3}{(AH)_3} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots & & \\ (AH)_{k-1} + AH & \rightleftarrows & \underset{n_k}{(AH)_k} \end{array}$$

Le nombre total de protons est :

$$n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \ldots + kn_k = x_A^0 = \sum_1^k k n_k.$$

Compte tenu du solvant inerte la constante s'écrit :

$$K_1 = \frac{n_2(N + x_S^0)}{n_1^2} = \ldots = \frac{n_k(N + x_S^0)}{n_1 - n_{(k-1)}}$$

avec

$$N = n_1 + n_2 + \ldots + n_k = \sum_1^k n_k.$$

En transformant l'expression de K_1 on montre que

$$\frac{K_1 n_1}{N + x_S^0} = \frac{\sum_1^k n_k - n_1}{\sum_1^k n_k - n_k} = \frac{\sum_1^k k n_k - n_1}{\sum_1^k k n_k + \sum_1^k n_k - (k+1)n_k}$$

c'est-à-dire

$$\frac{N - n_1}{N - n_k} \cdot \frac{x_A^0 - n_1}{x_A^0 + N - (k+1)n_k}.$$

Si l'on suppose n_k petit devant N, on obtient $N^2 = x_A^0 n_1$ et si on appelle u la quantité $\frac{x_A^0 - N}{x_A^0}$ la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_1 = \frac{u(1 - x_A^0 u)}{x_A^0(1-u)^2}. \qquad (10)$$

Comme dans un polymère d'ordre k il y a $k-1$ protons perturbés, le nombre de protons perturbés est alors égal à

$$\sum_1^k k n_k - \sum_1^k n_k$$

et le déplacement chimique a pour expression :

$$\delta_1 = \frac{\sum_1^k k n_k - \sum_1^k n_k}{x_A^0} \delta_A = \frac{x_A^0 - N}{x_A^0} \delta_A = u\delta_A,$$

$$\delta_1 = \frac{2x_A^0 K_1 + 1 - \sqrt{4x_A^0 K_1(1 - x_A^0) + 1}}{2x_A^0(K_1 + 1)} \delta_A. \qquad (11)$$

L'étude des limites lorsque x_A^0 tend vers zéro montre que

$$(\delta_1)_{x_A^0 \to 0} = 0$$

et

$$\left(\frac{d\delta_1}{dx_A^0}\right)_{x_A^0 \to 0} = K_1 \delta_A. \qquad (12)$$

Les relations précédentes sont relativement faciles à exploiter il suffit en principe de deux points expérimentaux quand l'extrapolation de la courbe est possible sans ambiguïté.

B) *Hypothèse de Coggeshall et Saier.*

Les équilibres se schématisent de la même façon que précédemment, mais si K_1 est toujours la constante monomère dimère, nous appelons K′ les autres constantes supposées toutes égales entre elles.

En utilisant les mêmes notations on obtient les trois relations suivantes :

$$\frac{K' n_1}{N + x_S^0} = \frac{x_A^0 - 2n_2 - n_1}{x_A^0 + N - 2n_1} \qquad (1)$$

$$\frac{K' n_1}{N + x_S^0} = \frac{1 - n_2(N + x_S^0)}{(N + x_S^0)(N - n_1)} \qquad (2)$$

$$\frac{K_1 n_1}{N + x_S^0} = \frac{n_2}{n_1}. \qquad (3)$$

En combinant (1) et (3) puis (2) et (3), on obtient

$$n_1 = \frac{(2N - x_A^0)(N + x_S^0)}{K'(N - x_A^0) + (N + x_S^0)}$$

ceci nous permet de déterminer la relation entre N, x_A^0 K et K'

$$(N - x_A^0)\,[K'N - (N + x_S^0)]^2 = -K_1(N + x_S^0)\,(2N - x_A^0)^2$$

qui après développement donne l'équation du 3e degré en N

$$[4K_1 + (K' - 1)^2]\,N^3 - [(K' - 1)^2 x_A^0 + 2x_S^0(K' - 1) + 4K_1(x_A^0 - x_S^0)]\,N^2 + [x_S^{02} + 2x_A^0 x_S^0(K' - 1) + x_A^0 K_1(x_A^0 - 4x_S^0)]\,N + x_A^0 x_S^0(x_A^0 K_1 - x_S^0) = 0. \quad (12\,a)$$

Expression du déplacement chimique.

Nous faisons l'hypothèse que le proton en interaction dans le dimère est perturbé de même manière que dans les cas précédents. Par contre, les protons formant les ponts hydrogène dans les polymères d'ordre supérieur à deux, sont supposés être perturbés différemment. Appelons δ_A et δ_A' les deux variations de constante d'écran.

Il semble que cette attribution soit raisonnable et on peut en trouver une justification dans les spectres infrarouges. En effet, le spectre d'une solution relativement concentrée présente trois bandes : la première caractérise les vibrateurs libres, la deuxième les vibrateurs engagés dans un dimère, la troisième bande beaucoup plus large est attribuée aux polymères supérieurs. Dans la mesure où la fréquence de vibration caractérise la densité électronique autour du proton, l'analogie qui sert de base à nos hypothèses se justifie.

Un proton de chaque polymère est perturbé comme celui du dimère, il y en a donc $N - n_1$.

Le nombre de protons perturbés de l'autre façon est alors :

$$\sum_1^k k\,n_k - N - (N - n_1)$$

d'où le déplacement chimique

$$\delta_1 = \frac{N - n_1}{x_A^0}\,\delta_A + \frac{x_A^0 - 2N + n_1}{x_A^0}\,\delta_A'. \quad (12\,b)$$

On voit immédiatement la difficulté d'exploitation de l'hypothèse de Coggeshall et Saier. L'équation permettant d'obtenir N est du troisième degré. Il faut faire appel à quatre valeurs expérimentales, et de plus, les nombreuses hypothèses nécessaires au développement du calcul donnent aux résultats une valeur qualitative plus que quantitative.

Dans un polymère d'ordre k

$$\underset{1^*}{AH\ldots AH} \quad AH\ldots\ldots \quad \underset{2^*}{AH\ldots AH}$$

on peut penser que deux protons sont perturbés comme celui du dimère. Notre hypothèse a pour base les travaux de Henry (34) qui par l'étude des spectres infrarouges montre que seul le proton 1 vibre à la même fréquence que celui du dimère.

III. — Calcul du déplacement chimique du proton dans les complexes.

Nous supposons aussi dans ce chapitre que les solutions sont idéales associées.

1) *L'autoassociation est nulle ou négligeable.*

On rencontre ce cas dans des solutions alcooliques très diluées (autoassociation négligeable) ou bien dans le mélange chloroforme : acétone, amine etc... En effet le chloroforme ne s'associe pas sur lui-même bien que de nombreux auteurs [38, 46, 60, 77, 79] envisagent une faible autoassociation.

L'équilibre s'écrit :

$$AH + B \rightleftharpoons AH\ldots B$$

$$x_A^0 - c_1 \quad x_B^0 - c_1 \quad c_1, \qquad x_B^0 + x_A^0 = 1$$

$$K_2 = \frac{c_1(1 - c_1)}{(x_A^0 - c_1)\,(x_B^0 - c_1)} = \frac{v(1 - av)}{(1 - v)\,[1 - a(1 + v)]}$$

avec

$$v = \frac{c_1}{x_A^0}.$$

Le déplacement chimique est par conséquent $\delta_2 = v\delta_B$

$$\delta_2 = \frac{K_2 + 1 - \sqrt{(K_2 + 1)^2 - 4x_A^0 K_2(K_2 + 1)\,(1 - x_A^0)}}{2x_A^0(K_2 + 1)}\,\delta_H. \quad (13)$$

Lorsque la fraction molaire d'alcool — ou plus généralement du donneur de proton — tend vers zéro, on montre que la valeur limite du déplacement chimique est :

$$(\delta_2)x_A^0 \to 0 = \frac{K_2}{1 + K_2}\,\delta_B$$

et la pente à l'origine

$$\left(\frac{d\delta_2}{dx_A^0}\right)_{x_A^0 \to 0} = \frac{K_2}{(1 + K_2)^2}\,\delta_B. \quad (14)$$

On remarque que la limite n'est pas nulle et qu'elle est une fonction de la constante d'équilibre et de la perturbation du proton engagé dans le complexe.

2) *L'autoassociation n'est plus négligeable.*

Dans la plupart des mélanges binaires alcools solvants complexants, il y a simultanément un équilibre monomère-dimère, éventuellement polymères, et un équilibre monomère solvant complexant.

Nous allons en premier lieu envisager l'influence des différentes structures possibles, puis enfin au prix d'hypothèses supplémentaires, nous étudierons les solutions pour toutes les fractions molaires.

A) *Étude des solutions alcooliques diluées.*

Équilibre monomère-dimère ouvert

$$\underset{x_A^0 - 2n_2 - c_1}{2\,AH} \rightleftarrows \underset{n_2}{AH\ldots AH} \quad K_1$$

$$x_A^0 + x_B^0 = 1$$

$$\underset{x_A^0 - 2n_2 - c_1}{AH} + \underset{x_B^0 - c_1}{B} \rightleftarrows \underset{c_1}{AH\ldots B} \quad K_2$$

Les constantes s'écrivent

$$K_1 = \frac{u[1 - x_A^0(u+v)]}{x_A^0[1-(2u+v)]^2}, \tag{15}$$

$$K_2 = \frac{v[1 - x_A^0(u+v)]}{[1-(2u+v)]\,[1 - x_A^0(1+v)]} \tag{16}$$

u et v ont les mêmes expressions que précédemment.

Le déplacement chimique est $\delta_2 = u\delta_A + v\delta_B$ et sa limite a pour valeur

$$(\delta_2)_{x_A^0 \to 0} = \frac{K_2}{1+K_2}\,\delta_B \tag{17}$$

puisque $u \to 0$ quand $x_A^0 \to 0$.

L'expression de la pente à l'origine est plus complexe et est fonction de K_1, K_2, δ_A, δ_B.

$$\left(\frac{d\delta_2}{dx_A^0}\right)_{x_A^0 \to 0} = \frac{1}{(1+K_2)^2}\left[K_1\delta_A - K_2\delta_B\left(1 + \frac{2K_1}{1+K_2}\right)\right].$$

On peut déterminer de la même façon l'influence d'un dimère ou d'un trimère cycliques.

Les résultats sont les suivants :

b) dimère-cyclique

$$(\delta_2)_{x_A^0 \to 0} = \frac{K_2}{1+K_2}\,\delta_B$$

$$\left(\frac{d\delta_2}{dx_A^0}\right)_{x_A^0 \to 0} = \frac{1}{(1+K_2)^2}\left[2K_1'\delta_{A_2} - K_2\delta_B\left(1 + \frac{2K_1'}{1+K_2}\right)\right]$$

c) trimère-cyclique

$$(\delta_2)_{x_A^0 \to 0} = \frac{K_2}{1+K_2}\,\delta_B$$

$$\left(\frac{d\delta_2}{dx_A^0}\right)_{x_A^0 \to 0} = -\frac{K_2}{(1+K_2)^2}\,\delta_B.$$

En résumé, on constate que la structure des polymères de l'alcool a une influence sur la forme de la courbe du déplacement chimique — les pentes à l'origine ont des expressions différentes.

B) *Étude des solutions alcooliques de fraction molaire quelconque.*

Équilibre monomère-dimère.

Supposons que certains alcools — diterbutylcarbinol — soient le siège d'équilibres monomère-dimère dans tout le domaine de concentration. Dans ce cas, les constantes d'équilibres sont données par les relations (15 et 16).

La résolution conduit à un polynôme du 3e degré en v

$$x_A^0[K_2^2 + K_2 - K_1]v^3 - x_A^0(2 - x_A^0)(K_2^2 + K_2 - K_1)v^2 + K_2(1 - x_A^0)[1 + K_2(1 + x_A^0)]v - (1 - x_A^0)^2K_2^2 = 0. \tag{18}$$

La racine convenable est évidemment la valeur de v comprise entre 0 et x_A^0.

u est donné par la relation

$$\frac{K_1x_A^0(1-v)}{K_2 + x_A^0[v(2K_1 - K_2) - K_2]}. \tag{18 a}$$

Le déplacement chimique est égal à

$$\delta_2 = u\delta_A + v\delta_B. \tag{18 b}$$

Le cas le plus général est celui où existent des polymères de l'alcool, si ces polymères sont ouverts il peut y avoir complexation sur chacun des bouts de chaînes.

Dans l'hypothèse de Mecke, la solution peut se schématiser ainsi :

$$\underset{n_1}{2\,AH} \rightleftarrows \underset{n_2}{AH\ldots AH}, \qquad \underset{n_1}{AH} + \underset{b}{B} \rightleftarrows \underset{c_1}{AH\ldots B}$$

$$(AH)_2 + AH \rightleftarrows \underset{n_3}{(AH)_3} \qquad (AH)_2 + B \rightleftarrows \underset{c_2}{(AH)_2\ldots B}$$

$$(AH)_{k-1} + AH \rightleftarrows \underset{n_k}{(AH)_k} \qquad (AH)_k + B \rightleftarrows \underset{c_k}{(AH)_k\ldots B}$$

Les constantes sont respectivement

$$K_1 = \frac{n_2(N + x_B^0)}{n_1^2} = \ldots = \frac{n_k(N + x_B^0)}{n_1 n_{(k-1)}}$$

$$K_2 = \frac{c_1(N + x_B^0)}{b_1 n_1} = \ldots = \frac{c_{k+1}(N + x_B^0)}{b_1 n_k}$$

avec

$$N = n_1 + n_2 + \cdots + n_k = \sum_1^k n_k \qquad \text{et} \qquad C = \sum_1^k c_k.$$

Le nombre total de particules est $N + C + b = N + x_B^0$ puisque $b = x_b^0 - C$.

Déplacement chimique.

$$\delta_2 = \frac{\sum_1^k k\,n_k - \sum_1^k n_k}{x_A^0}\,\delta_A + \frac{\sum_1^k c_k}{x_A^0}\,\delta_B + \frac{\sum_1^k k\,c_k - \sum_1^k c_k}{x_A^0}\,\delta_A$$

$$\delta_2 = \frac{\sum_1^k k(n_k + c_k) - \sum_1^k n_k - \sum_1^k c_k}{x_A^0}\,\delta_A + \frac{\sum_1^k c_k}{x_A^0}\,\delta_B.$$

Si l'on remarque que

$$\sum_1^k k(n_k + c_k) = x_A^0$$

on obtient

$$\delta_2 = \frac{x_A^0 - N - C}{x_A^0}\delta_A + \frac{C}{x_A^0}\delta_B. \qquad (19)$$

On remarque immédiatement que les expressions donnant K_1 et K_2 peuvent se mettre sous la forme

$$\frac{K_1 n_1}{N + x_b^0} = \frac{N - n_1}{N} \quad \text{et} \quad \frac{K_2 b}{N + x_b^0} = \frac{C}{N}.$$

On montre que

$$n_1 = \frac{x_A^0(N + x_b^0) - N(K_2 b + N + x_b^0)}{K_1 x_A^0}$$

$$b = \frac{\alpha[\alpha(x_A^0 - N) - K_1 N^2]}{K_2 N(K_1 N + \alpha)} \quad \text{avec} \quad \alpha = N + x_b^0$$

et

$$C = x_B^0 - \frac{\alpha}{K_2}\frac{\alpha(x_A^0 - N) - K_1 N^2}{N(K_1 N + \alpha)}. \qquad (20)$$

Après calculs, on établit l'équation suivante donnant N

$$(N + 1 - x_A^0)[-N^2(1 + K_2)(1 + K_1) - N(1 - 2x_A^0)(K_2 + 1) + x_A^0(1 - x_A^0)] = 0 \qquad (21)$$

l'une des racines $N = x_A^0 - 1$ est impossible puisque toujours inférieure ou égale à zéro, l'équation finale se réduit donc au terme du 2e degré.

IV. — Calcul du déplacement chimique du proton dans les systèmes ternaires, alcools, solvant complexant, solvant inerte.

Les mélanges ternaires n'ont pas été étudiés par R.M.N. Nous avons donc étudié l'influence d'un solvant inerte par exemple le tétrachlorure de carbone, sur le déplacement chimique dû à l'association moléculaire par liaison H ([55]).

Les notations caractérisant les différents paramètres sont identiques à celles utilisées dans l'étude des mélanges binaires, seul le déplacement chimique est ici appelé δ_3.

Comme les calculs sont analogues à ceux des chapitres précédents, nous allons donner succinctement les résultats dans chacun des cas.

1) *Équilibres monomère-dimère ouvert, monomère solvant complexant en présence d'un tiers solvant inerte.*

$$\underset{x_A^0 - 2n_2 - c_1}{2AH} \rightleftharpoons \underset{n_2}{AH\ldots AH} \quad K_1$$

$$\underset{x_A^0 - 2n_2 - c_1}{AH} + \underset{x_B^0 - c_1}{B} \rightleftharpoons \underset{c_1}{AH\ldots B} \quad K_2 \qquad x_A^0 + x_B^0 + x_S^0 = 1$$

Les deux équilibres précédents sont caractérisés par les constantes

$$K_1 = \frac{u[1 - x_A^0(u + v)]}{x_A^0[1 - (2u + v)]^2}$$

$$K_2 = \frac{v[1 - x_A^0(u + v)]}{[1 - (2u + v)][1 - x_S^0 - x_A^0(1 + v)]}$$

u et v sont toujours égaux à $\frac{n_2}{x_A^0}$ et $\frac{c_1}{x_A^0}$ et le déplacement chimique par rapport au monomère est :

$$\delta_3 = u\delta_A + v\delta_B.$$

On voit que δ_3 est une fonction de x_A^0 et x_S^0, aussi peut-on envisager le problème des deux manières suivantes :

a) On laisse x_S^0 constant et on fait varier x_A^0 et x_B^0.

b) On égale x_A^0 à x_B^0 et on les fait tendre simultanément vers zéro. On établit assez rapidement que :

a)
$$(\delta_3)_{x_A^0 \to 0} = \frac{K_2 S}{1 + K_2 S}\delta_B. \qquad (22)$$

$$\left(\frac{d\delta_3}{dx_A^0}\right)_{x_A^0 \to 0} = \frac{1}{(1 + K_2 S)^2}\left[K_1\delta_A + \frac{K_2^2 S^2(1 + K_2)}{1 + K_2 S}\delta_B - K_2(1 + K_2 S)\left(1 + \frac{2K_1}{(1 + K_2 S)}\right)\delta_B\right]$$

avec $S = 1 - x_S^0$

b)
$$(\delta_3)_{x_A^0 \to 0} = 0 \quad (\text{car } S \to 0) \qquad (23)$$

$$\left(\frac{d\delta_3}{dx_A^0}\right)_{x_A^0 \to 0} = K_1\delta_A + K_2\delta_B.$$

Les expressions (22) et (23) indiquent que $(\delta_3)_{x_A^0 \to 0}$ est une fonction de S, on doit s'attendre expérimentalement à un faisceau de courbes dont les limites se distribuent entre :

$$(\delta_3)_{x_A^0 \to 0} = \frac{K_2}{1 + K_2}\delta_B \quad (S = 1 \text{ mélange binaire})$$

et

$$(\delta_3)_{x_A^0 \to 0} = 0 \ (S = 0).$$

2) *Équilibre monomère-dimère cyclique-monomère solvant complexant en présence d'un tiers solvant inerte.*

Dans ce cas les limites et les pentes sont

a)
$$(\delta_3)_{x_A^0 \to 0} = \frac{K_2 S}{1 + K_2 S}\delta_B \qquad (24)$$

$$\left(\frac{d\delta_3}{dx_A^0}\right)_{x_A^0 \to 0} = \frac{1}{(1 + K_2 S)^2}\left[2K_1'\delta_{A_2} + \frac{K_2^2 S^2(1 + K_2)}{1 + K_2 S}\delta_B - K_2(1 + K_2 S)\frac{(1 + 2K_1')}{(1 + K_2 S)^2}\delta_B\right]$$

b)
$$(\delta_3)_{x_A^0 \to 0} = 0$$

$$\left(\frac{d\delta_3}{dx_A^0}\right)_{x_A^0 \to 0} = 2K_1\delta_{A_2} + K_2\delta_B.$$

3) *Équilibre monomère-trimère cyclique-monomère solvant complexant en présence d'un tiers solvant inerte.*

Les limites ont mêmes expressions que dans les cas précédents et les pentes ont pour valeur :

$$a) \quad \left(\frac{d\delta_3}{dx_A^0}\right)_{x_A^0 \to 0} = \frac{K_2 S}{1 + K_2 S}\left[K_2 S \frac{(1 + K_2)}{(1 + K_2 S)^2} - 1\right]\delta_B \qquad (26)$$

$$b) \quad \left(\frac{d\delta_3}{dx_A^0}\right)_{x_A^0 \to 0} = K_2 \delta_B. \qquad (27)$$

On constate comme dans les mélanges binaires que la structure de la solution n'a une influence que sur la pente à l'origine.

Précisons que seules ces valeurs limites sont significatives puisque les modèles de structures choisis supposent la présence de dimères ou de trimères à l'exclusion de polymères supérieurs.

Seul le cas où l'association est nulle ou négligeable peut être exploité dans tout le domaine de concentration et le déplacement chimique a alors pour expression :

$$\delta_3 = \frac{1 + K_2 S - \sqrt{(1 + K_2 S)^2 + 4(1 + K_2) K_2 x_A^0 (S - x_A^0)}}{2 x_A^0 (1 + K_2)}. \qquad (28)$$

Notons que si dans toutes les formules précédentes $S = 1$ on obtient évidemment les relations établies dans les mélanges binaires.

L'ensemble de ces résultats théoriques est exploité dans la deuxième partie de ce mémoire.

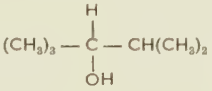
DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU DÉPLACEMENT CHIMIQUE DU PROTON DANS LES ASSOCIATIONS MOLÉCULAIRES

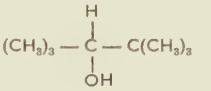
Nous rappellerons dans chacun des trois paragraphes suivants : Association des alcools, complexation des alcools, mélanges ternaires; les relations donnant le déplacement chimique afin de faciliter la lecture.

I. — Association des alcools.

Nous avons choisi quelques alcools caractéristiques permettant ainsi d'avoir une vue d'ensemble des différents modes d'association. Ces alcools sont : le méthanol, l'éthanol, le méthyl-2 propanol-2 ou *t*-butanol $(CH_3)_3COH$, le triméthyl-2,2,4 pentanol



et le tétraméthyl-2,2,4,4 pentanol-3 ou diterbutylcarbinol



(Voir en appendice la provenance de ces composés.)

Le solvant inerte est dans tous les cas le tétrachlorure de carbone.

Les déplacements chimiques de chacun des alcools étudiés lorsque x_A^0 tend vers zéro sont naturellement différents.

Afin de faciliter la comparaison des résultats les courbes qui suivent (fig. 1) ont été tracées en choisi-

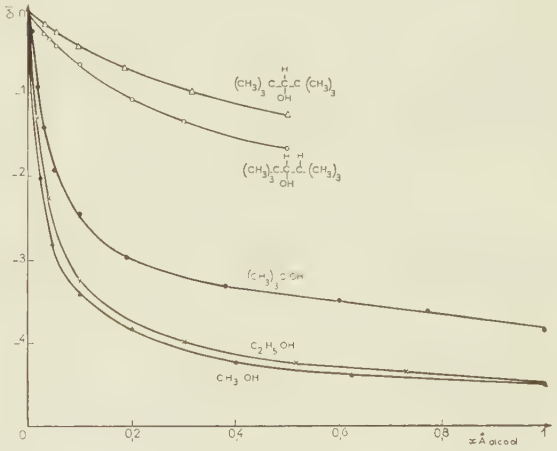


Fig. 1.

sant cette valeur limite comme origine. Le tableau suivant donne les valeurs de $(\delta)_{x_A^0 \to 0}$ de ces différents alcools mesurés par rapport au cyclohexane (référence interne).

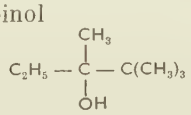
TABLEAU I

Alcools	$(\delta)_{x_A^0 \to 0}$ par rapport à C_6H_{12}
Méthanol	0,75
Éthanol	0,77
t-butanol	0,52
Triméthyl-2,2,4	0,40
Diterbutyl carbinol	0,24

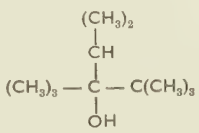
1) *Étude du diterbutyl carbinol.*

Nous avons choisi cet alcool car pour toute fraction molaire existe vraisemblablement un équilibre monomère-dimère sans polymères d'ordres supé-

rieurs à cause de l'empêchement stérique important des groupes $(CH_3)_3C$. En effet, des études infrarouges de Connor et Reid (75) d'une part sur le méthyl éthyl *t*-butyl carbinol



et de Smith et Creitz (82) d'autre part sur le tétraméthyl-2,2,4,4 isopropanol-3 pentanol-3



montrent l'existence exclusive de monomères et dimères.

La relation (5)

$$\delta_1 = \frac{4x_A{}^0K_1 + 1 - \sqrt{4x_A{}^0K_1(2 - x_A{}^0) + 1}}{2x_A{}^0(4K_1 + 1)}\,\delta_A$$

permet le calul de la constante d'équilibre et de la perturbation.

En choisissant deux valeurs quelconques de $x_A{}^0$ afin d'éliminer δ_A on trouve

$$K_1 = 1{,}4$$
$$\delta_A = -5{,}2.$$

Les valeurs de K_1 et δ_A permettent de tracer la courbe théorique $\delta_1 = f(x_A{}^0)$. On constate figure 2

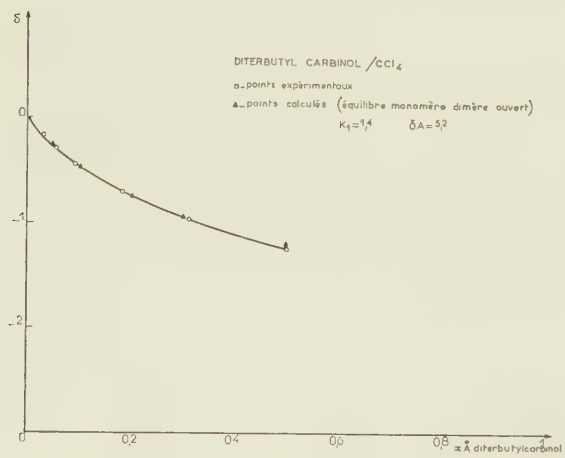


Fig. 2.

l'excellent accord entre les courbes expérimentale et théorique, ce qui permet de conclure que la solution répond à l'hypothèse des solutions idéales associées, puisque la constante d'équilibre est indépendante des fractions molaires.

La forme de la courbe de dilution rend l'extrapolation facile, on peut alors utiliser la pente à l'origine égale, rappelons-le à $K_1\delta_A$. Le résultat, $K_1\delta_A = -7{,}5$ au lieu de $-7{,}28$ est évidemment moins significatif que celui obtenu à partir du calcul.

Mentionnons que s'il y a simultanément des dimères ouverts et cycliques, l'étude théorique montre que la forme de la courbe reste inchangée. La résonance nucléaire n'est donc pas apte à résoudre un tel problème.

Connor et Reid (75) dans l'étude citée plus haut, comparant les courbes de dilution dans le tétrachlorure de carbone du méthanol et du méthyl-éthyl-*t*-butyl carbinol, avaient obtenu les résultats suivants.

Méthanol	$\delta_0 - \delta_p = 4{,}5$ p.p.m.
Méthyl-éthyl-*t*-butanol	$\delta_0 - \delta_A = 1{,}42$ p.p.m.

δ_0 : déplacement chimique du monomère;
δ_A : déplacement chimique du dimère;
δ_p : déplacement chimique des polymères.

La valeur $\delta_0 - \delta_p$ est environ trois fois plus grande que celle de $\delta_0 - \delta_A$. Les auteurs précités en ont déduit « que les dimères ont une contribution au déplacement chimique observé égale à 1/3 de celle des polymères supérieurs ».

Cette déduction essentiellement qualitative est trop schématique puisque les déplacements des alcools purs sont respectivement :

$$\text{formule (5)} \quad (\delta_1)_{(x_A{}^0=1)} = \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2\sqrt{4K_1 + 1}}\right]\delta_A$$

dans le cas du dimère

$$\text{formule (11)} \quad (\delta_1)_{(x_A{}^0=1)} = \frac{K_1}{K_1 + 1}\,\delta_A$$

dans le cas d'un équilibre de polymères

En effet, nous verrons plus loin que le méthanol est le siège d'un équilibre en chaînes.

On ne peut donc comparer ces deux alcools dont le comportement est très différent.

2) *Étude des autres alcools.*

L'interprétation qualitative des courbes de RMN est la suivante. Dans un solvant inerte, les chaînes des polymères sont moins longues que lorsque l'alcool est pur et leur répartition statistique dépend de la concentration. A partir d'une certaine valeur de celle-ci ($x_A{}^0$ inférieure à 0,2) le nombre de OH « monomères » augmente considérablement par accroissement du nombre de monomère mais aussi des OH « libres » en bouts de chaînes.

Il en résulte une diminution du déplacement

chimique qui tend vers le déplacement du monomère lorsque x_A^0 tend vers zéro. Cette interprétation est compliquée par l'existence possible de polymères cycliques.

Nous avons calculé pour chacun des alcools, la constante d'équilibre et la perturbation de la constante d'écran, d'une part dans l'hypothèse monomère-dimère [la relation (5) $\delta_1 = f(x_A^0)$ a déjà été utilisée dans l'étude du diterbutylcarbinol) et d'autre part dans l'hypothèse de MECKE pour laquelle

$$\delta_1 = \frac{2x_A^0 K_1 + 1 - \sqrt{4x_A^0 K_1(1 - x_A^0) + 1}}{2x_A^0(K_1 + 1)} \delta_A.$$

formule (11)

On choisit deux valeurs quelconques de x_A^0 qui permettent le calcul de K_1 et δ_A puis on trace la courbe théorique $\delta_1 = f(x_A^0)$.

Les figures 3 et 4 montrent qu'il est impossible de paramétrer les courbes de dilution dans presque tout le domaine de concentration en utilisant l'hypothèse d'un équilibre monomère dimère (*).

En revanche, l'accord est beaucoup plus satisfaisant si l'on suppose un équilibre entre chaînes (hypothèse de MECKE), ainsi que l'illustrent les figures 3, 4, 5 et 6. On peut en déduire que la solution

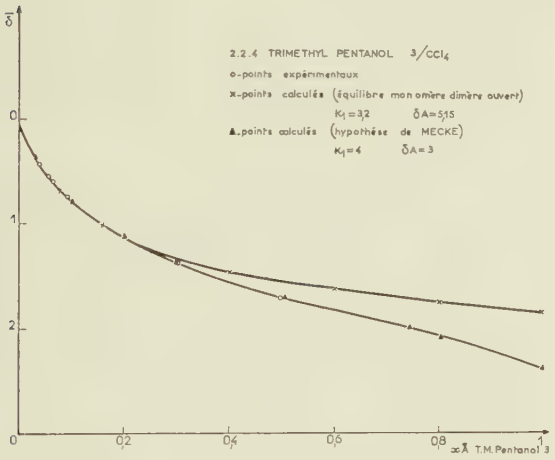


Fig. 3.

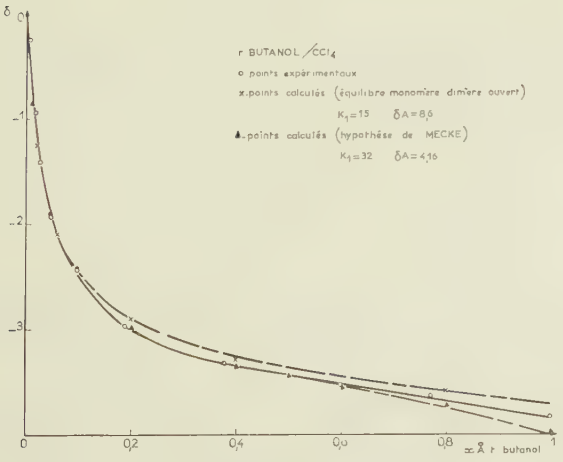


Fig. 4.

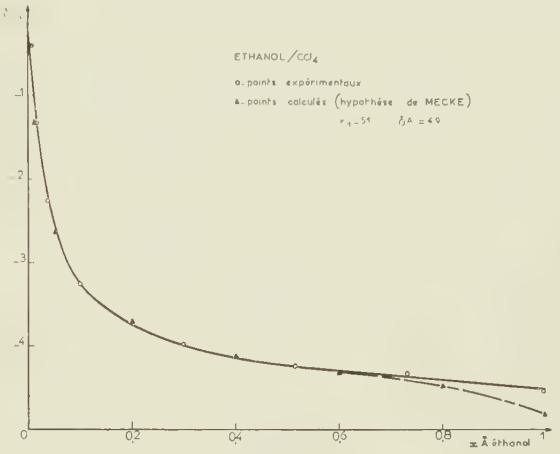


Fig. 5.

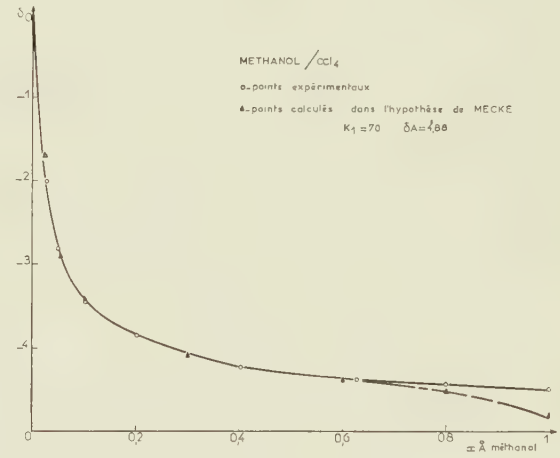


Fig. 6.

est idéale associée jusqu'à des fractions molaires de l'ordre de 0,6.

Notons que les courbes théoriques présentent un point d'inflexion lorsque la fraction molaire est environ 0,9, inflexion qui n'a jamais été observée expérimentalement, ni dans cette étude, ni par

(*) Si l'on paramètre les courbes de l'éthanol et du méthanol, figures 5 et 6, dans l'hypothèse d'un équilibre monomère-dimère, on trouve une perturbation δ_A de l'ordre de 10. Cette valeur très forte puisque elle est de l'ordre de grandeur du déplacement du cation hydrogène dans un acide, enlève toute valeur quantitative à un tel essai. Nous n'avons pas tracé ces courbes car elles surchargeraient inutilement les figures 5 et 6.

d'autres auteurs ([36, 59, 60, 75, 80]) qui ont étudié des mélanges alcools solvants inertes.

Ceci permet de conclure que le modèle choisi est trop simple et ne rend qu'insuffisamment compte du phénomène réel existant dans les solutions concentrées d'alcool (*).

Il est vrai que dans le cas du *t*-butanol, SAUNDERS et HYNE ([80]) supposent la présence de cycles; la forme globulaire de la molécule est d'ailleurs en faveur d'une telle interprétation.

Récemment, Mme MORIAMEZ ([62]) a proposé des structures à trois dimensions, mais l'utilisation d'un modèle faisant appel aux constantes d'équilibres rend actuellement impossible l'application de telles hypothèses.

Quoi qu'il en soit, il est tout de même fort probable que la majeure partie des édifices moléculaires est constituée de chaînes linéaires.

BROT ([16]) dans sa remarquable étude d'alcools tels l'hexanol et l'heptanol, en optique ultra hertzienne conclue aussi à la présence de chaînes dans les solutions concentrées. Il en est de même dans les solutions d'acides carboxyliques qui forment des polymères en chaînes à l'état solide ou à grande concentration ([35, 40]) et des dimères cycliques en solution très diluée ou en phase vapeur ([45, 71]) comme il fut montré respectivement par les rayons X et par diffraction électronique (**).

Plus récemment, CONSTANT ([19, 20]) a corroboré ces résultats en étudiant ces acides en optique ultra hertzienne et a donné les valeurs des diverses constantes d'équilibres.

Aussi, nous concluons que l'hypothèse d'équilibres entre chaînes rend bien compte des courbes expérimentales de RMN.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

TABLEAU II

Alcools	K_1	δ_A
Triméthyl-2,2,4	4	— 3
Pentanol-3		
t-butanol	32	— 4,16
Éthanol	51	— 4,9
Méthanol.....	70	— 4,88

On constate que la valeur absolue de la perturbation — caractérisant en première approximation l'énergie d'interaction — augmente lorsque la constante d'équilibre croît. C'est-à-dire que malgré le choix d'alcools de morphologie très différente, l'énergie d'interaction joue un rôle important dans la grandeur de la constante d'équilibre.

Il serait intéressant de comparer les diverses valeurs de ces constantes d'équilibres à celles obtenues par d'autres techniques — absorption infrarouge et ultraviolette, optique ultra hertzienne, spectroscopie Raman —. Malheureusement, les solutions étudiées par ces techniques sont très diluées et par conséquent, principalement le siège d'équilibres monomère-dimère. Les principaux travaux sur les alcools aliphatiques et les phénols ([9, 11, 25, 43, 44, 47, 52, 63, 63, 71, 84]) ne peuvent être comparés aux notres car les conditions expérimentales sont trop différentes.

Citons cependant DOMINGUES DOS SANTOS ([25]) qui a étudié certains des alcools ci-dessus par spectroscopie infrarouge. Il trouve une constante d'équilibre monomère dimère du *t*-butanol de l'ordre de 15 dans un domaine de fraction molaire variant entre 10^{-4} et 10^{-2}. Nous trouvons 32 dans l'hypothèse de chaînes mais 15 dans l'hypothèse monomère dimère, ce qui est satisfaisant compte tenu du domaine de concentration exploité pour ces différents alcools. Par contre, le désaccord est total dans le cas du diterbutyl carbinol nous trouvons 1,42 et l'auteur précité trouve 10.

En conclusion : cette étude montre qu'il est possible d'obtenir à partir de la RMN des renseignements quantitatifs sur la structure de solutions associées. L'hypothèse des solutions idéales associées est vérifiée pour tous les cas dans un domaine de concentration relativement important. La RMN permet d'atteindre et de chiffrer la valeur de la perturbation de l'environnement électronique du proton engagé dans une interaction.

II. — Complexation des alcools.

Ainsi que dans le paragraphe précédent, nous avons envisagé à part l'étude du diterbutyl carbinol qui, nous l'avons vu, a un comportement différent de celui des autres alcools.

1) *Système diterbutyl carbinol-dioxane.*

La figure 7 représente une portion de la courbe de dilution du diterbutyl carbinol dans le dioxane car lorsque les fractions molaires d'alcool dépassent 0,2 environ, le spectre est opaque.

Ce mélange est le siège de deux équilibres simultanés monomère-dimère et monomère-solvant complexant. L'étude de ces équilibres est donnée par

(*) Si l'on trace la courbe $\delta_1 = f(K_1 K' \delta_A \delta_A' x_A^0)$ dans l'hypothèse de COGGESHALL et SAIER (formule 12 *a*) on ne trouve pas de point d'inflexion. Les calculs très longs nécessitant une machine à calculer électronique seront publiés ultérieurement.

(**) L'interprétation des courbes de dilution des acides carboxyliques dans un solvant inerte est actuellement en cours.

les relations suivantes : 18, 18 *a*, 18 *b* de la première partie.

$$x_A{}^{02}[K_2{}^2 + K_2 - K_1]v^3 - x_A{}^0(2 - x_A{}^0)(K_2{}^2 + K_2 - K_1)v^2 + K_2(1 - x_A{}^0)[1 + K_2(1 + x_A{}^0)]v - (1 - x_A{}^0)^2K_2{}^2 = 0$$

$$u = \frac{K_1 x_A{}^0(1 - v)}{K_2 + x_A{}^0[v(2K_1 - K_2) - K_2]} \quad \text{et} \quad \delta_2 = u\delta_A + v\delta_B.$$

La complexité du calcul oblige à utiliser les machines à calculer électroniques (IBM 650). Considérons en effet le problème. Il faut pour chaque valeur de K_1, K_2 et $x_A{}^0$ calculer v puis u, l'équation est du 3e degré en v, elle a donc théoriquement 3 solu-

Fig. 7.

tions. La première partie du travail consiste à obtenir la racine convenable, nous avons constaté qu'il n'y avait évidemment qu'une seule racine comprise entre 0 et $x_A{}^0$ (*). En effet un problème physique de ce type ne peut avoir qu'une seule solution. Nous avons étudié les valeurs des constantes comprises entre 1 et 2 de 0,1 en 0,1 puis de 2 à 10, de un en un, ceci pour 5 valeurs de $x_A{}^0$, ce qui correspond à environ 1 800 équations. Ces valeurs consignées dans des tableaux dont nous donnons quelques exemples ci-joint, car nous en avons besoin afin de faire une étude critique, sont introduits dans un autre programme qui tient compte des données de RMN. Il y a en effet deux autres inconnues δ_A et δ_B puisque le déplacement chimique a la forme

$$\delta_2 = u\delta_A + v\delta_B.$$

Nous avons traité le problème de la façon suivante (**). Prenons trois valeurs expérimentales pour trois fractions molaires distinctes :

$$\delta_{1(x_A{}^0)_1} = u_{(x_A{}^0)_1}\delta_A + v_{(x_A{}^0)_1}\delta_B,$$
$$\delta_{2(x_A{}^0)_2} = u_{(x_A{}^0)_2}\delta_A + v_{(x_A{}^0)_2}\delta_B,$$
$$\delta_{3(x_A{}^0)_3} = u_{(x_A{}^0)_3}\delta_A + v_{(x_A{}^0)_3}\delta_B.$$

On obtient ainsi les équations de trois droites $\delta_A = f(\delta_B)$ donc dans le cas général trois points d'intersection. (fig. 7 *a*). De toutes les valeurs possibles

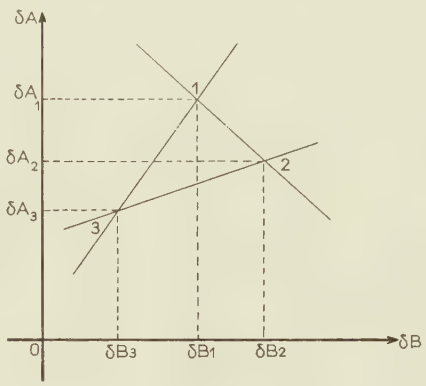


Fig. 7 *a*.

de u et v seules sont valables celles qui donnent une seule valeur δ_A et une seule valeur de δ_B c'est le cas lorsque les trois droites se coupent au même point.

Il y a évidemment, vu les erreurs expérimentales dans la détermination de δ_1, δ_2 et δ_3, plusieurs couples de valeurs qui vérifient approximativement cette nécessité. Mais de toutes les combinaisons essayées une seule donne $\delta_{A_1} = \delta_{A_2} = \delta_{A_3}$ et $\delta_{B_1} = \delta_{B_2} = \delta_{B_3}$ à la 3e décimale près.

Les valeurs de K_1 et K_2, δ_A et δ_B sont

$$K_1 = 2, \qquad \delta_A = -6,$$
$$K_2 = 1{,}2, \qquad \delta_B = -3.$$

La constante d'équilibre monomère-dimère du diterbutyl carbinol est $K_1 = 1{,}42$ et la perturbation est $\delta_A = -5{,}2$. Cet ensemble de résultats est donc cohérent.

C'est la première fois, à notre connaissance, que le problème d'équilibres simultanés d'association et de complexation est traité dans sa généralité; la résolution des équations du 3e degré reste nécessaire quel que soit la technique utilisée même si l'exploitation des valeurs de u et de v est alors plus simple. (Rappelons que $u = \frac{n_1}{x_A{}^0}$ et $v = \frac{c_1}{x_A{}^0}$ où n_2 et c_1 sont respectivement le nombre de moles de dimère et de complexe.)

Les tableaux des valeurs de u et v peuvent être utilisés par toute méthode d'étude des interactions moléculaires puisque le phénomène d'équilibres simultanés monomère-dimère, monomère-complexe

(*) Nous avons choisi comme méthode de résolution de l'équation du 3e degré, la méthode d'itération proposée par Durand ([26 *a*]). On constate qu'il est des couples de valeurs pour lesquels la convergence est très lente.

(**) Je remercie vivement M. Louis Caralp pour son aide efficace tout au long de l'exploitation de ce calcul.

existe dans la plupart des solutions diluées d'alcool.

Mais une critique s'impose car l'examen des tableaux III et IV permet de constater que pour une valeur donnée de K_1 ,K_1 variant de 1 à 2 ou de 1 à 10, v varie très peu. C'est-à-dire que plusieurs valeurs de K_1 sont susceptibles de vérifier l'équation. Il y a là une difficulté que l'on ne peut éviter qu'au prix de mesures expérimentales très précises.

tend vers zéro, la limite de la courbe du déplacement chimique n'est plus nulle — monomère — mais est une fonction de K_2 et de δ_B (perturbation du proton engagé dans le complexe).

$$\delta_2 = \frac{K_2}{1 + K_2}\delta_B. \qquad (17)$$

Les amines se différencient des éthers et des cétones.

TABLEAU III

Valeurs de v pour $x_A^0 = 0{,}1$.

K_2	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2
K_1											
1	0,448 2	0,472 7	0,495 2	0,515 9	0,535 0	0,522 7	0,569 2	0,584 5	0,598 8	0,612 2	0,624 7
1,1	0,446 1	0,470 6	0,493 1	0,513 9	0,533 1	0,550 9	0,567 4	0,582 8	0,597 1	0,610 6	0,623 2
1,2	0,444 0	0,468 6	0,491 1	0,511 9	0,531 2	0,549 0	0,565 6	0,581 1	0,595 5	0,609 0	0,621 6
1,3	0,441 9	0,466 5	0,489 2	0,510 0	0,529 3	0,547 2	0,563 9	0,579 4	0,593 9	0,607 4	0,620 1
1,4	0,439 9	0,464 6	0,487 2	0,508 1	0,527 5	0,545 5	0,562 2	0,577 7	0,592 3	0,605 9	0,618 6
1,5	0,437 9	0,462 6	0,485 3	0,506 3	0,525 7	0,543 7	0,560 5	0,576 1	0,590 7	0,604 3	0,617 2
1,6	0,436 0	0,460 7	0,483 4	0,504 4	0,523 9	0,542 0	0,558 8	0,574 5	0,589 1	0,602 8	0,615 7
1,7	0,434 1	0,458 8	0,481 6	0,502 6	0,522 1	0,540 3	0,557 1	0,572 9	0,587 6	0,601 3	0,614 2
1,8	0,432 2	0,456 9	0,479 8	0,500 9	0,520 4	0,538 6	0,555 5	0,571 3	0,586 0	0,599 8	0,612 8
1,9	0,430 3	0,455 1	0,478 0	0,499 1	0,518 7	0,536 9	0,553 9	0,569 7	0,584 5	0,598 4	0,611 4
2	0,428 5	0,453 3	0,476 2	0,497 4	0,517 0	0,535 3	0,552 3	0,568 2	0,583 0	0,596 9	0,610 0

TABLEAU IV

Valeurs de v pour $x_A^0 = 0{,}1$.

K_2	3	4	5	6	7	8	9	10
K_1								
1	0,716 9	0,773 1	0,810 8	0,837 9	0,858 2	0,874 0	0,886 6	0,897 0
2	0,706 5	0,765 6	0,805 2	0,833 5	0,854 7	0,871 1	0,884 3	0,895 0
3	0,696 7	0,758 4	0,799 7	0,829 2	0,851 3	0,868 4	0,882 0	0,893 0
4	0,687 5	0,751 4	0,794 4	0,825 0	0,847 9	0,865 6	0,879 7	0,891 1
5	0,678 8	0,744 8	0,789 2	0,820 9	0,844 6	0,862 9	0,877 4	0,889 2
6	0,670 4	0,738 3	0,784 2	0,816 9	0,841 4	0,860 2	0,875 2	0,887 3
7	0,662 5	0,732 1	0,779 3	0,813 0	0,838 2	0,857 6	0,872 9	0,885 4
8	0,655 0	0,726 1	0,774 5	0,809 2	0,835 0	0,855 0	0,870 7	0,883 5
9	0,647 8	0,720 3	0,769 8	0,805 4	0,831 9	0,852 4	0,868 6	0,881 7
10	0,640 8	0,714 7	0,765 3	0,801 7	0,828 9	0,849 8	0,866 4	0,879 8

2) *Systèmes t-butanol solvants complexants.*

Les figures 8 à 11 représentent les courbes de complexation du *t*-butanol dans divers solvants (cétones-éthers-amines). L'effet de la dilution d'un alcool dans un solvant complexant peut s'interpréter qualitativement de la façon suivante. Sous l'action d'un solvant complexant il y a création préférentielle de OH libres qui peuvent alors donner des liaisons hydrogène avec l'oxygène ou l'azote du solvant. La répartition statistique correspond alors à un nombre accru de chaînes plus courtes donnant des complexes. Lorsque la fraction molaire d'alcool

La courbe *t*-butanol tétraméthyl-éthylène-diamine par exemple est déplacée vers les champs faibles par rapport à celle du *t*-butanol dans le tétrachlorure de carbone.

Il faut sans doute voir là l'influence d'une perturbation plus importante de l'azote comparée à celle de l'oxygène (cétones ou éthers). En effet, si δ_B est grand en valeur absolue le déplacement chimique qui est $\delta_2 = u\delta_A + v\delta_B$ peut être supérieur à celui observé dans les autres mélanges binaires. La basicité importante des amines est en faveur d'une telle hypothèse.

Le calcul des constantes d'équilibre peut être

fait à l'aide des deux équations :

$$(\delta_2)_0 = \frac{K_2}{1 + K_2}\,\delta_B,$$

$$\left(\frac{d\delta_2}{dx_A^0}\right)_0 = \frac{1}{(1+K_2)^2}\left[K_1\delta_A - K_2\delta_B\left(1 + \frac{2K_1}{1+K_2}\right)\right] = P_1.$$

En désignant la pente par P_1 dans l'hypothèse du dimère ouvert, on obtient pour chaque structure possible :

dimère ouvert

$$P_1(1+K_2)^2 + (\delta_2)_0(1+K_2) - K_1[\delta_A - 2(\delta_2)_0] = 0;$$

dimère cyclique

$$P_2(1+K_2)^2 + (\delta_2)_0(1+K_2) - 2K_1'[\delta_{A_2} - (\delta_2)_0] = 0;$$

trimère cyclique

$$P_3(1+K_2) + (\delta_2)_0 = 0.$$

La forme des courbes des figures 8 à 11 interdit de donner une grande signification aux pentes; néanmoins, ces résultats seront susceptibles d'être exploités dans un avenir assez proche lorsque la sensibilité accrue des appareils de RMN permettra l'étude de solutions très diluées.

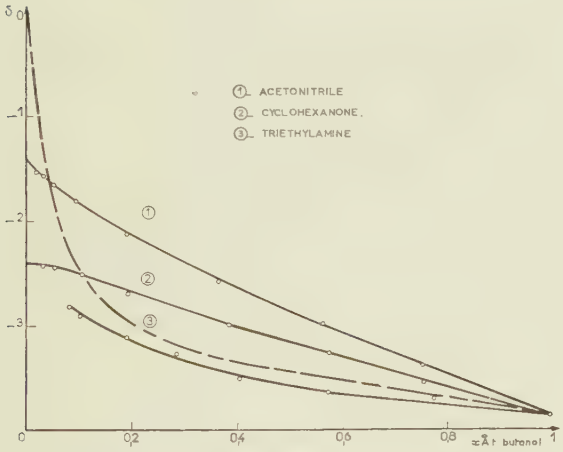


Fig. 8.

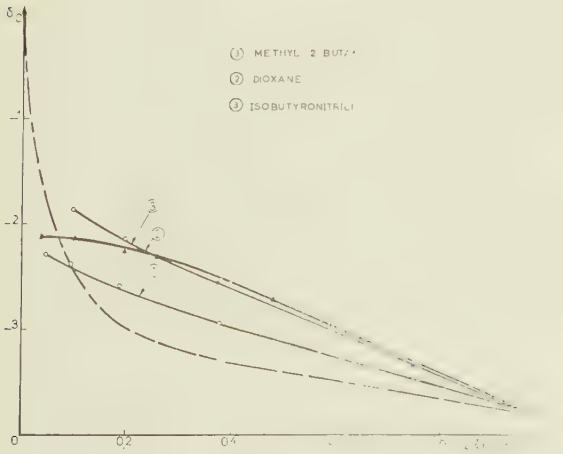


Fig. 9.

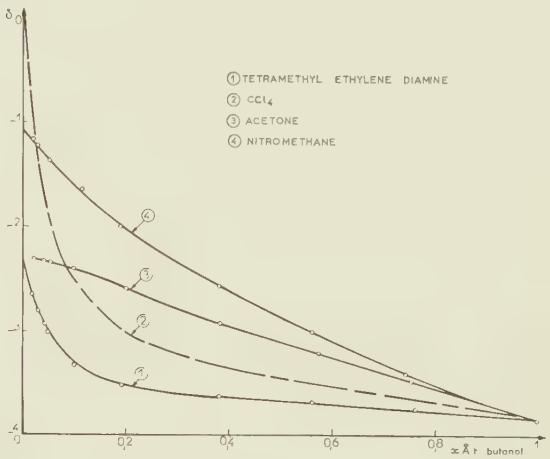


Fig. 10.

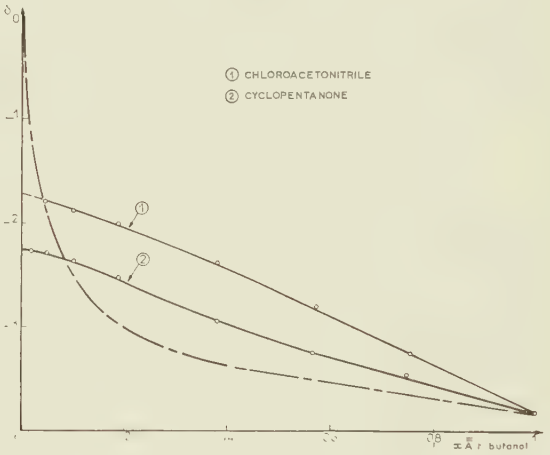


Fig. 11.

Il est possible d'exploiter les formules (19, 20 et 21) (obtenues dans la première partie) valables dans tout le domaine de concentration

$$\delta_2 - \frac{x_A^0}{x_A^0}\,\frac{N - C}{}\,\delta_A + \frac{C}{x_A^0}\,\delta_B = u\delta_A + v\delta_B,$$

$$C - x_B^0 - \frac{\alpha}{K_2}\,\frac{\alpha(x_A^0 - N)}{N(K_1N + \alpha)} \quad \text{avec} \quad \alpha = N + x_B^0,$$

$$(1 + K_2)(1 + K_1)N^2 + (1 - 2x_A^0)(1 + K_2)N - x_A^0(1 - x_A^0) = 0.$$

Cette résolution nécessite l'utilisation d'une ordinatrice; les résultats relatifs à la complexation du *t*-butanol dans les solvants complexants seront donc publiés ultérieurement.

Cependant, en donnant à δ_A la valeur $-4{,}16.10^{-6}$, trouvée pour l'association du *t*-butanol dans un solvant inerte, les inconnues sont réduites à trois : K_1, K_2 et δ_B; un calcul par approximation successive du type de celui présenté à propos du di-ter-butyl carbinol, mais encore plus laborieux, conduit aux résultats suivants :

Système terbutanol-acétone

$$\delta_A = -4{,}16, \qquad \delta_B = -2{,}33,$$
$$K_1 = 15, \qquad K_2 = 22.$$

Système terbutanol-nitrométhane

$$\delta_A = -4{,}16, \qquad \delta_B = -1{,}08,$$
$$K_1 = 20, \qquad K_2 = 8.$$

Il est rappelé que l'association du terbutanol dans le tétrachlorure de carbone, conduit à

$$\delta_A = -4{,}16.10^{-6} \quad \text{et} \quad K_1 = 32.$$

Seul le calcul à l'ordinatrice permettra d'obtenir simultanément les meilleures valeurs de δ_A, δ_B, K_1 et K_2. Il est évident qu'un accord sur les valeurs de K_1 et δ_A justifierait le modèle; sinon, il resterait à discuter de l'hypothèse de MECKE.

Il est heureusement possible de déterminer séparément K_2 et δ_B en étudiant des mélanges ternaires, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

III. — Mélanges ternaires.

Les systèmes étudiés sont : terbutanol-acétone-tétrachlorure de carbone et terbutanol-dioxane-tétrachlorure de carbone. Nous avons choisi comme référence interne la raie des groupes méthyle du *t*-butanol.

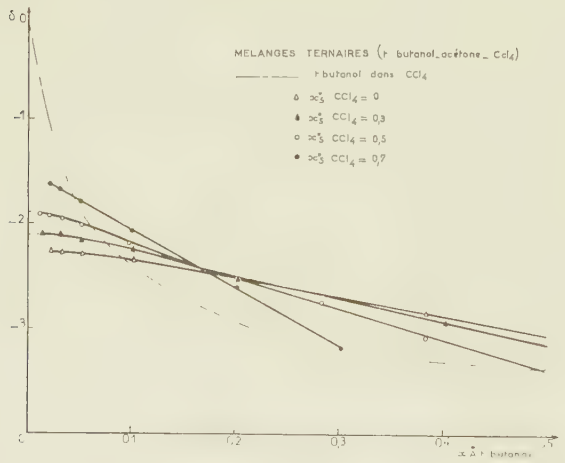


Fig. 12.

Les figures 12 à 15 confirment les prévisions théoriques. C'est-à-dire que les limites des courbes de dilution varient suivant la fraction molaire de solvant inerte.

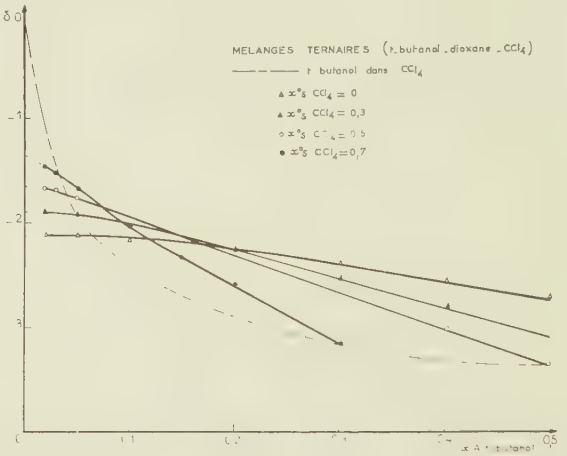


Fig. 13.

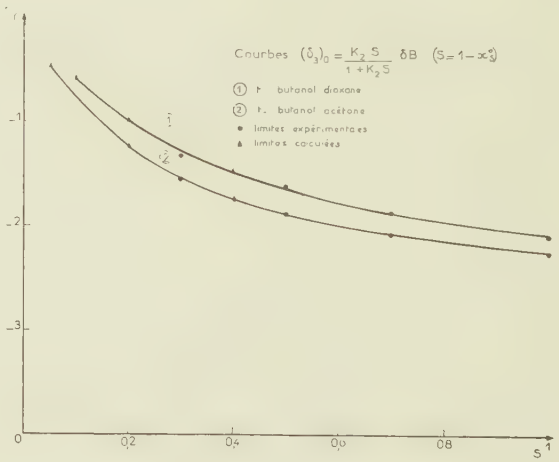


Fig. 14.

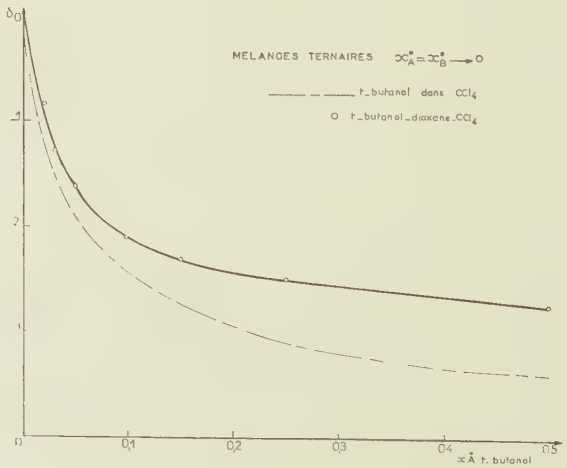


Fig. 15.

Le tableau ci-dessous résume les valeurs limites $(\delta_3)_{x_A^0 \to 0}$ pour différentes valeurs de x_S^0].

TABLEAU V

x_S^0	Acétone $(\delta_3)_{x_A^0 \to 0} \times 10^6$	Dioxanne $(\delta_3)_{x_A^0 \to 0} \times 10^6$
0	— 2,27	— 2,12
0,3	— 2,08	— 1,88
0,5	— 1,89	— 1,62
0,7	— 1,55	— 1,33

La figure 15 représente le cas où $x_A^0 = x_B^0$ tendent vers zéro. La limite expérimentale extrapolée est en bon accord avec la limite calculée $(\delta_3)_{x_A^0 \to 0} = 0$.

Nous avons vu que la limite du déplacement chimique dans les mélanges ternaires lorsque x_A^0 tend vers zéro est

$$(\delta_3)_{x_A^0 \to 0} = \frac{K_2 S}{1 + K_2 S} \delta_B \quad \text{avec} \quad S = 1 - x_S^0. \qquad (22)$$

Lorsque x_S^0 croît, S diminue et la valeur absolue du déplacement limite diminue : résultat en accord avec ceux du tableau ci-dessus.

Nous nous sommes cependant assurés que la concordance entre résultats expérimentaux et théoriques n'était pas fortuite et due par exemple à un effet de changement de milieu — remplacement d'un solvant polaire par un solvant inerte —.

En effet, un calcul analogue à celui fait par Kirkwood, Bauer et Magat [8] a conduit Buckingham [15] à la relation suivante

$$\sigma_E = -210^{-12} E_z - 10^{-18} E^2 = -210^{-12} \frac{D-1}{2D+2,5} \frac{\mu}{\alpha} - 10^{-18} \left(\frac{D-1}{2D+2,5} \right)^2 \frac{\mu^2}{\alpha^2}$$

dans laquelle μ est le moment dipolaire permanent et α la polarisabilité de la molécule de soluté. Le solvant est considéré comme un milieu continu de constante diélectrique D.

Dans le cas de la liaison hydrogène, les données géométriques du soluté qui est le complexe AH...B sont assez imprécises et ne permettent qu'une estimation de l'effet de solvant.

Dans le système *t*-butanol-dioxane-CCl_4 où l'on remplace le dioxane — (D = 2,209)— par le tétrachlorure de carbone — (D = 2,228) — l'effet calculé est de l'ordre de 0,05 10^{-6} et ne peut donc absolument pas rendre compte de la variation importante du déplacement.

1) *Constantes d'équilibre et valeur de la perturbation.*

Si l'on suppose qu'entre deux mélanges ternaires voisins, $x_S^0 = 0,3$ et $x_S^0 = 0,5$ par exemple, la constante d'équilibre varie peu, l'élimination de δ_B en faisant le rapport des deux limites correspondantes permet de calculer K_2.

Ces valeurs sont consignées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU VI

x_S^0	K_2 (*t*-butanol dioxane)	K_2 (*t*-butanol acétone)
0,7	2,9	4,2
0,5	2,4	4,4
0,3	2,6	4,2

Nous pouvons aisément vérifier qu'il en est de même pour toute autre valeur de x_S^0.

Les valeurs limites du tableau IV permettent d'une part de tracer les courbes de la figure 14. D'autre part, la relation $(\delta_3)_{x_A^0 \to 0} = \frac{K_2 S}{1 + K_2 S} \delta_B$ permet, connaissant K_2, $(\delta_3)_{x_A^0 \to 0}$ et S de calculer δ_B. Les valeurs des perturbations sont égales respectivement à — 2,76 10^{-6} et — 2,9 10^{-6} dans les exemples *t*-butanol acétone et *t*-butanol dioxane, et on peut ainsi tracer les courbes théoriques $(\delta_3)_{x_A^0 \to 0} = \frac{K_2 S}{1 + K_2 S} \delta_B$. On constate (fig. 18) le bon accord entre les déterminations expérimentales et théoriques.

Étude des spectres opaques.

Nous savons que dans certains mélanges binaires la raie OH coïncide, pour une fraction molaire donnée, avec la raie d'un groupement chimique et le spectre ne peut alors apporter aucun renseignement.

Il semble que l'utilisation des mélanges ternaires puisse alors être fructueuse ainsi que dans l'étude d'associations ou de complexations de composés aromatiques (phénols, amines ou cétones). Ces molécules ont une anisotropie magnétique importante qui est la cause d'une perturbation intermoléculaire, perturbation qui se superpose à celle due à l'interaction par liaison hydrogène. La présence d'un solvant inerte s'interposant entre les noyaux aromatiques doit limiter considérablement le premier effet.

APPENDICE I

L'appareil utilisé (Trüb Taüber) dont le prototype a été construit par Primas et Gunthard [73, 74] fonctionne à une fréquence de 25 MHz et un champ de 6 000 gauss pour le proton.

Les porte-échantillons utilisés lors de l'étude de la liaison hydrogène sont sphériques et d'une capacité de 3 mm^3 et 30 mm^3. Ils sont animés d'un mouve-

ment de rotation ([12]) assuré par un courant d'azote. Leur remplissage se fait par seringue.

Le nombre minimum de protons décelable est de 5.10^{17}. Ce qui correspond à une concentration de 0,1 mole/l pour les petits porte-échantillons et à une concentration de 0,01 mole/l pour les autres dans le cas du chloroforme. Il semble que cette limite puisse être difficilement dépassée avec un appareil fonctionnant à 25 MHz. (Rappelons que l'intensité du signal est proportionnelle à H_0^2 ou ν_0^2.)

Origine des produits.

La plupart sont de provenance Prolabo, Eastman-Kodak ou Fluka. Le diterbutyl carbinol a été préparé suivant la méthode préconisée par Pétrov ([67]). Une partie a été obtenue par Barbaste ([7]) dans le laboratoire de M. le Professeur Calas. Nous avons ensuite effectué plusieurs préparations au laboratoire et nous avons constaté que le rendement était d'autant meilleur que les produits initiaux étaient plus dilués.

Nous avons obtenu environ 50 g d'un produit brut qui a été distillé dans une colonne à bande tournante. L'alcool cristallisé fondant à 42 °C a ensuite été sublimé très lentement sous vide à une température d'environ 40 °C.

On a recueilli un produit cristallisé dont le point de fusion est compris entre 50,5 et 51 °C en accord avec Pétrov (51 °C). Le spectre de RMN correspond bien à la prévision.

Purification des produits.

Il faut évidemment que les produits soient parfaitement desséchés car la présence d'eau peut d'une part perturber les équilibres et d'autre part entraîner une variation du déplacement de la raie OH de l'alcool par échange de protons ([58, 83]).

Nous avons utilisé successivement et suivant les cas, la drierite (sulfate de calcium ayant subi un traitement spécial) le « tamis moléculaire Linde » (silico aluminate lacunaire) et le sodium.

Préparation des échantillons-mesures.

Les solutions ont été réalisées volumétriquement à l'aide de pipettes de précision. La concentration du diterbutyl carbinol a été mesurée par pesée. Nous avons ajouté à toutes ces solutions environ 5 % de cyclohexane — référence interne.

Les densités sont relevées dans les tables de constantes (Hand Book).

Les déplacements chimiques ont été pour une grande partie mesurés par la technique des bandes latérales et nous avons fait cinq spectres par concentration étudiée. La fin de ce travail a a été réalisée avec la superstabilisation proton (Trüb Taüber).

La température à l'intérieur de la tête porte-échantillon a été maintenue à 25 ± 1 °C.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Abragam. — *Les principes du magnétisme nucléaire*, Presses Universitaires de France, 1961.
(2) R. J. Abraham. — *Molecular Physics*, vol. **4**, 1961, n° 5, p. 369.
(3) I. V. Alexandrov. — *Dok. Akad. S.S.S.R.*, 1958, **121**, 5.
(4) I. V. Alexandrov et N. D. Sokolov. — *Dok. Akad. Nauk. S. S.S.R.*, 1959, **124**, 115.
(5) E. R. Andrew. — *N.M.R.*, Cambridge Monographs in Physics.
(6) J. T. Arnold et M. E. Packard. — *J. chem. Phys.*, 1951, **19**, 1608.
(7) M. Barbaste. — *Diplôme d'Études Supérieures*, Bordeaux, 1961.
(8) E. Bauer et M. Magat. — *J. Phys. Radium*, 1938, **9**, 319.
(9) E. D. Becker. — *Spectr. Acta.*, 1961, **17**, 436.
(10) E. D. Becker, U. Liddel et J. N. Shoolery. — *J. Mol. Spectroscopy*, 1958, **2**, 1.
(11) L. Bellon. — *Thèse*, Bordeaux, 1960.
(12) F. Bloch. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 496.
(13) F. Bloch, W. W. Hansen et M. E. Packard. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 127.
(14) F. Bloch, W. W. Hansen et M. E. Packard. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 474.
(15) A. D. Buckingham. — *Can J. Chem.*, 1960, **38**, 300.
(16) C. Brot. — *Thèse*, Paris, 1957.
(17) J. Cantacuzène, Mlles J. Gassier, Y. Lhermite et M. Martin. — *C. R.*, 1960, **250**, 1474.
(18) N. D. Coggeshall et E. L. Saier. — *J. amer. chem. Soc.* 1951, **73**, 5414.
(19) E. Constant et L. Raczy. — *C. R.*, 1961, **253**, 2493.
(20) E. Constant. — *Thèse*, Lille, 1962.
(21) H. MacConnell. — *J. Chem. phys.*, 1958, **28**, 430.
(22) J. C. Davis, K. S. Pitzer et C. N. R. Rao. — *J. phys. Chem.*, 1960, **64**, 1744.
(23) J. C. Davis Jr. — *U. S. at Energy Comm. U.C.R.L.*, 1959, 3, 76, 8909.
(24) P. Diehl. — *Hel. Phys. Acta*, 1957, **30**, 91.
(25) J. Domingues dos Santos. — *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1963.
(26) W. Drinkard et D. Kivelson. — *J. phys. Chem.*, 1958, **62**, 1494.
(26 *a*) E. Durand. — *Solutions numériques des équations algébriques*, tome I, Masson et Cie, 1960.
(27) I. Estermann et O. Stern. — *Z. Physik.*, 1933, **85**, 170.
(28) R. Freymann et M. Soutif. — *Spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie*, 1960.
(29) Von I. Gränacker. — *Helvetica Phys. Acta*, 1961, **34**, 272.
(30) P. Grivet. — *La résonance Magnétique Nucléaire*, C.N.R.S.
(31) H. S. Gutowsky, S. W. Mac Call et C. P. Slichter. — *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 279.
(32) H. S. Gutowsky et A. Saïka. — *J. chem. Phys.*, 1953 **21**, 1689.

(33) G. H. Haggis, J. B. Hasted et J. T. Buchanan. — *J. chem. Phys.*, 1952, **20**, 1452.
(34) L. Henry. — *Hydrogen bonding*, p. 166, Pergamon Press, 1959.
(35) F. Holtzberg, B. Past et I. Frankuchen. — *J. chem. Phys.*, 1952, **20**, 198.
(36) P. Huyskens, Th. H. Zeegers et J. F. Capart. — *Bull. Soc. chim. Belge*, 1959, **68**, 515.
(37) Th. Huyskens, Th. H. Zeegers, P. Huykens et P. Van Tiggelen. — *Bull. Soc. chem. Belge*, 1961, **70**, 386.
(38) C. M. Huggins, G. C. Pimentel et J. N. Shoolery. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 1244.
(39) L. M. Jackman. — *Applications of N.M.R. in organic chemistry*, Pergamon Press.
(40) E. R. Jones et D. H. Templeton. — *Acta Crist.*, 1958, **11**, 484.
(41) M. L. Josien et P. Dizabo. — *C. R.*, 1956, p. 243.
(42) M. L. Josien et G. Sourisseau. — *Bull. Soc. chim.*, 1955, p. 178.
(43) A. Julg et M. Bonnet. — *C. R.*, 1960, **250**, 1839.
(44) A. Julg et M. Bonnet. — *C. R.*, 1961, **252**, 1144.
(45) G. Karle et L. O. Brockway. — *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 898.
(46) G. Korinek et W. C. Schneider, — *Can. J. Chem.*, 1957, **35**, 1157.
(47) L. P. Kuhn et R. E. Bowman. — *Spectr. Chim. Acta*, 1961, **17**, 650.
(48) B. E. Lasarew et L. W. Shubnikow. — *Physik. Z. Sowjetunion*, 1937, **11**, 445.
(49) B. Lemanceau, C. Lussan et N. Souty. — *J. chim. Phys.*, 1962, p. 148.
(50) U. Liddel et N. F. Ramsey. — *J. chem. Phys.*, 1951, **19**, 1608.
(51) U. Liddel et E. D. Becker. — *Spectr. Acta*, 1957, **10**, 70.
(52) R. Liebaert, A. Lebrun et Y. Leroy, — *C. R.*, 1961, **253**, 2496.
(53) W. J. Le Noble, J. Luvalle et A. Leifer. — *Z. phys. Chem.*, 1962, **66**, 1188.
(54) C. Lussan. — *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1961.
(55) C. Lussan, B. Lemanceau et N. Souty. — *C. R.*, 1962, p. 1980.
(56) M. Magat. — *Dispersion électrique et liaison hydrogène Hydrogen Bonding*, p. 309, Pergamon Press, 1959.
(57) G. Mavel. — *J. de Physique et Le Radium*, 1959, **20**, 834.
(58) G. Mavel. — *Thèse*, Paris, 1961.
(59) Mlle M. Martin et F. Herail. — *C. R.*, 1959, **248**, 1994.
(60) Mlle M. Martin. — *Thèse*, Paris, 1962.
(61) R. Mecke. — *Discussions, Faraday Soc.*, 1950, **9**, 161.
(62) Mme C. Moriamez. — *Thèse*, Lille, 1960.
(63) S. Nagakura et M. Gouterman. — *J. chem. Phys.*, 1957, **26**, 881.
(64) R. A. Ogg. — *Helv. Phys. Acta*, 1957, **30**, 89.
(65) R. A. Ogg. — *J. chem. Phys.*, 1954, **22**, 560.
(66) W. Pauli. — *Naturwiss*, 1924, **12**, 741.
(67) A. D. Pétrov, E. B. Sokolova et Ching Lang Kao et D. I. Mendelew. — *Chem. T. I. Moscou*, 1960, **30**, 1107.
(68) P. Pineau. — *Thèse*, Bordeaux, 1961.
(69) J. A. Pople, W. G. Bernstein, H. J. Schneider. — *High resolution N. M. R.*, MacGraw.-Hill, Book Company.
(70) I. Prigogine et R. Defay. — Éditions Desoer Liège, 1950.
(71) P. G. Puranik. — *J. Chem. Phys.*, 1957, pp. 26-601.
(72) E. M. Purcell, H. C. Torrey et R. V. Pound. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 37.
(73) H. S. Primas et H. H. Gunthard. — *Chimica* (Switz), 1957, **11**, 130.
(74) H. S. Primas et H. H. Gunthard. — *Helv. Phys. Acta*, 1957, **30**, 315.
(75) C. Reid et T. M. Connor. — *Hydrogen Bonding*, p. 80, Pergamon Press, 1959.
(76) J. D. Roberts. — *N. M. R. applications to organic chemistry*, Mc Graw Hill.
(77) L. Reeves and W. G. Schneider. — *Can. J. Chem.*, 1957, **35**, 251.
(78) W. G. Schneider, H. J. Bernstein et J. A. Pople. — *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 601.
(79) W. G. Schneider. — *Hydrogen bonding*, p. 55, Pergamon Press, 1959.
(80) W. Saunders et J. B. Hyne. — *J. chem. Phys.*, 1958, **29**, 1319.
(81) W. Schomaker et J. M. O'Gorman. — *J. am. chem. Soc.*, 1945, **69**, 2638.
(82) F. A. Smith et E. C. Creitz. — *J. Res. Nat. Bur. Standard*, 1957, **61**, 921.
(83) I. Weinberg et J. R. Zimmerman. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 748.
(84) Th. Zeegers Huyskens, L. Lamberts et P. Huyskens. — *J. chim. Phys.*, 1962, p. 521.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*.
Dépôt légal 3e trimestre 1963. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND A CHARTRES.

Printed in France.

DEUXIEME PARTIE

Résonance magnétique nucléaire du proton.

Référence er interactions moléculaires.

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1964, p. 462.

N° 18 — RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU PROTON. RÉFÉRENCE ET INTERACTIONS MOLÉCULAIRES. II. *

par Claude LUSSAN.

[*Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Bordeaux.*]

(*Manuscrit reçu le* 20.9.63.)

SOMMAIRE

La correction à effectuer dans les mesures de déplacement chimique en référence externe est bien égale à $\frac{2\pi}{3}\Delta\chi$.

L'emploi du cyclohexane en référence interne est valable dans l'étude des fortes interactions moléculaires. Par contre l'étude des interactions faibles nécessite l'emploi d'une référence externe et la mesure précise des susceptibilités magnétiques.

Position du problème.

Le déplacement chimique du proton

$$\delta = \frac{H - H_r}{H_r}$$

est au maximum de l'ordre de 10^{-5}. La mesure absolue du champ de résonance H est impossible dans la pratique courante de la résonance nucléaire, puisqu'un champ de 6 000 œrsted par exemple devrait être connu à $6\ 10^{-5}$ œrsted près pour obtenir une précision relative maximum de 10^{-3} sur la mesure des déplacements. Seules sont pratiquement possibles les mesures relatives à une raie de référence. Or si la raie de référence est celle d'une substance en solution dans l'échantillon étudié — référence interne — cette raie ne peut constituer un repère absolu; en effet la substance de référence est soumise à des interactions différentes d'un échantillon à l'autre et le champ de référence n'est généralement pas identique pour deux échantillons différents contenant la même substance de référence.

Si au contraire la raie de référence est celle d'une substance placée au voisinage immédiat de l'échantillon de telle sorte que référence et échantillon soient soumis au même champ extérieur, — référence externe — les champs appliqués effectivement aux molécules de l'échantillon et de la substance de référence diffèrent du champ extérieur; cette différence dépend de la forme de l'échantillon et de la référence d'une part, des susceptibilités magnétiques d'autre part ([5, 9, 23]). L'utilisation d'une référence externe nécessite donc la détermination précise des facteurs de forme et des susceptibilités magnétiques.

C'est à Dickinson ([9]) que l'on doit le calcul théorique de la correction à effectuer; cette correction est généralement utilisée par les expérimentateurs. Cependant Bothner By et Glick ([5]), sur la base de mesures expérimentales proposèrent un terme de correction différent. Enfin récemment Frei et Bernstein ([24]) ont donné une bonne vérification expérimentale du terme correctif proposé par Dickinson. Nous montrerons par une méthode différente qu'il en est bien ainsi et nous essaierons d'interpréter les résultats de Bothner By et Glick.

Correction de susceptibilité.

Soit une molécule en rotation libre dans son milieu; on peut la séparer du milieu environnant par une surface sphérique de diamètre petit par rapport aux dimensions de l'échantillon mais grand par rapport à la molécule (Sphère de Lorentz). Si H est le champ extérieur à l'échantillon, à l'intérieur il devient :

$$H' = H(1 - P).$$

P dépend de la forme de l'échantillon et de la susceptibilité volumique χ du milieu. Si l'échantillon est sphérique

$$P = P_S = \frac{4\pi}{3}\chi.$$

(*) 1er mémoire : Résonance magnétique du proton dans les associations moléculaires, *J. Chim. phys.* 1963, p. 1100.

comme OH ([12, 19]); la constante d'écran du proton voisin est alors fortement perturbée, c'est le cas de l'eau. Mais on peut espérer que la perturbation ne s'étend pas aux protons des groupes plus éloignés. On pourrait également objecter que la dissolution d'ions modifie profondément la structure des liquides associés; mais VENKARESWARLU ([21]) a montré que les liaisons hydrogènes formées — ou détruites — ne modifient pas la susceptibilité spécifique. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi l'éthanol comme solvant, et comme soluté paramagnétique le chlorure de cobalt hexahydraté très soluble dans l'éthanol.

Résultats expérimentaux.

La nécessité de mesures très précises s'impose, tant dans la détermination des susceptibilités que dans les expériences de RMN. Ceci nous a conduit

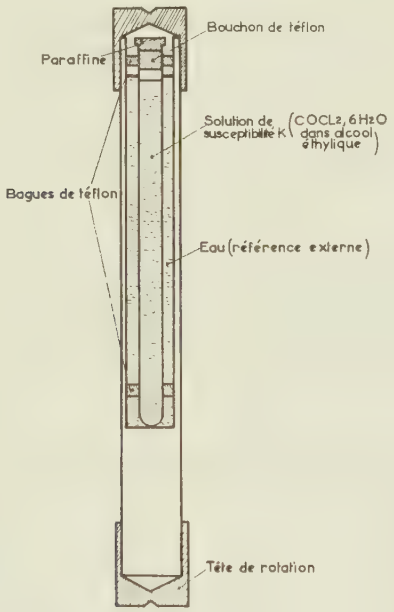


Fig. 3.

en premier lieu à mettre au point une balance de PASCAL en nous référant aux travaux de PACAULT ([16]). La reproductibilité des résultats est suivant les cas de 1 à 3 ‰. Le porte-échantillon utilisé pour les mesures de susceptibilités est conçu de telle façon que toute évaporation soit évitée et que la force à vide soit nulle.

Les mesures de RMN sont réalisées avec le porte-échantillon représenté ci-contre.

La solution est introduite simultanément dans le porte-échantillon servant à la mesure de la susceptibilité et dans le tube capillaire qui est bouché par un petit cylindre de téflon. L'étanchéité parfaite est assurée par une goutte de paraffine, il n'y a ainsi aucune évaporation. Deux bagues de téflon centrent parfaitement l'ensemble car s'il y a une trop grande disymétrie, la rotation rapide dans la tête de mesure donne des « bandes latérales de rotation ».

Il est évident que les mesures de susceptibilités et de déplacement chimique doivent être effectuées à la même température, la susceptibilité paramagnétique étant inversement proportionnelle à la température. Les mesures sont faites à 25 °C (*).

La susceptibilité en volume de l'éthanol a été trouvée égale à $\chi = -0{,}5765\ 10^{-6}$ à 25 °C; la solution la plus concentrée contenait 20 g de sel de cobalt par litre de solution, c'est-à-dire était encore inférieure à 0,1 M/l. Sa susceptibilité en volume était $\chi = +0{,}299\ 10^{-6}$ à 25 °C. La différence maximum $\Delta\chi$ était donc de $0{,}8755\ 10^{-6}$.

La figure 4 représente la courbe $\Delta\delta = f(\chi)$ mesu-

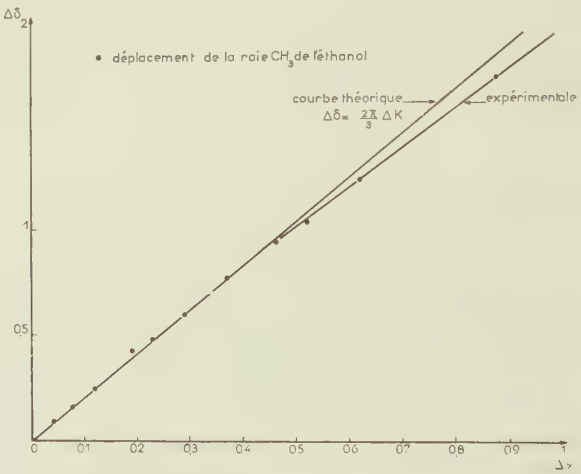


Fig. 4.

rée par rapport à l'eau en référence externe. On constate que lorsque $\Delta\chi$ reste inférieur à $0{,}5\ 10^{-6}$, la courbe $\Delta\delta = f(\Delta\chi)$ est une droite confondue avec la droite théorique $\Delta\delta = \frac{2\pi}{3}\Delta\chi$ avec une précision supérieure à 10^{-8}.

Nous en concluons que le facteur de forme pour un échantillon cylindrique est rigoureusement égal à $\frac{2\pi}{3}$.

Pour des différences de susceptibilités supérieures à 0,5 la courbe expérimentale $\Delta\delta$ commence à s'écarter de la droite théorique; en outre le signal

(*) Nous remercions M. LAPEYRE ([25]) qui a participé au montage de la balance de Pascal et effectué les mesures de susceptibilités magnétiques.

de résonance s'élargit et devient difficile à pointer avec précision; l'interaction des molécules d'éthanol et des ions n'est donc plus négligeable.

Référence interne.

Stephen ([18]) a démontré théoriquement que la présence de molécules électriquement ou magnétiquement anisotropes est la cause d'interactions moléculaires relativement fortes, affectant la constante d'écran des protons des molécules en interaction. Cet effet est très important dans le cas de composés fortement anisotropes tels les aromatiques. Néanmoins dans une publication récente, Béné et ses coll. ([1]) justifient le « repérage des raies en milieu benzénique par la méthode des standards internes ». Ils mettent cependant en évidence une faible interaction solvant-soluté ce qui semble bien préciser le danger de cette méthode dans l'étude des faibles interactions.

Il est cependant commode et valable d'utiliser une référence interne comme le tétraméthylsilane ou le cyclohexane qui sont peu sensibles aux effets de solvants comme nous le verrons plus loin et qui employés à faible concentration perturbent peu la solution; cette méthode évite la correction de susceptibilité et est techniquement plus simple. Cependant il importe de vérifier que le repérage par référence interne est indépendant de la forme de l'échantillon, et de déterminer les limites de validité de cette méthode.

Repérage interne indépendant de la forme de l'échantillon.

Certains constructeurs préconisent l'emploi de porte-échantillons sphériques qui permettent théoriquement d'utiliser au mieu l'homogénéité du champ magnétique. A priori les déplacements chimiques observés en référence interne doivent être identiques à ceux des échantillons cylindriques puisque substance étudiée et référence sont dans un milieu de même susceptibilité. Nous avons vérifié expérimentalement qu'il en est bien ainsi sur quelques systèmes binaires.

Des solutions à 50 % en volume de chacun des constituants du tableau I sont alternativement introduits dans le porte-échantillon cylindrique et sphérique; le tableau I montre l'identité des résultats.

TABLEAU I

Échantillon	Porte-échantillon cylindrique δ	Porte-échantillon sphérique δ
TMS cyclohexane ...	1,455	1,46
TMS acétone	2,05	2,06
Cyclohexane acétone .	0,60	0,60
Toluène — 2 raies —.	4,95	4,935

Étude d'une substance de référence interne à l'aide d'une référence externe.

Nous choisirons par exemple le système chloroforme-cyclohexane. Le déplacement chimique de la raie de résonance du chloroforme en fonction de la dilution peut être repéré par rapport au cyclohexane choisi comme référence interne ou par rapport à une référence externe absolue, l'eau par exemple. D'autre part le déplacement chimique absolu de la raie du cyclohexane peut être mesuré grâce à la référence externe. Cette étude nécessite la mesure de la susceptibilité volumique de la solution $CHCl_3 - C_6H_{12}$ en fonction de la fraction molaire x. La susceptibilité volumique de l'eau est égale à $-0{,}720\ 10^{-6}$ à 25°.

Le tableau II présente la susceptibilité de quelques-unes de ces solutions.

TABLEAU II

x_{CHCl_3}	$10^6\ \chi_{solution}$	$x_{C_6H_{12}}$
0	— 0,608	1
0,5	— 0,658	0,5
0,575	— 0,671	0,425
0,802	— 0,700	0,198
1	— 0,732	0

Le tableau III présente les valeurs des déplacements chimiques en fonction de la fraction molaire :

x_{CHCl_3} Fraction molaire en chloroforme.
$\Delta\chi$ Différence des susceptibilités.
δ_i Déplacement chimique par rapport au cyclohexane en référence interne.
δ'_{CHCl_3} Déplacement chimique observé du chloroforme par rapport à l'eau en référence externe.
δ_{CHCl_3} Déplacement chimique du chloroforme après correction de susceptibilité.
$\delta'_{C_6H_{12}}$ Déplacement chimique observé du cyclohexane par rapport à l'eau.
$\delta_{C_6H_{12}}$ Déplacement chimique observé du cyclohexane par rapport à l'eau après correction de susceptibilité.

TABLEAU III

x_{CHCl_3}	$(\chi_{eau}-\chi) \times 10^6$	δ_i	δ'_{CHCl_3}	δ_{CHCl_3}	$\delta'_{C_6H_{12}}$	$\delta_{C_6H_{12}}$
0	— 0,110	5,70	— 2,11	— 2,240	+ 3,59	+ 3,36
0,171	— 0,094	5,695	— 2,14	— 2,356	+ 3,555	+ 3,359
0,305	— 0,080	5,715	— 2,20	— 2,367	+ 3,515	+ 3,348
0,5	— 0,060	5,74	— 2,27	— 2,392	+ 3,47	+ 3,348
0,575	— 0,047	5,745	— 2,295	— 2,393	+ 3,45	+ 3,352
0,619	— 0,042	5,775	— 2,355	— 2,443	+ 3,42	+ 3,332
0,802	— 0,018	5,805	— 2,455	— 2,492	+ 3,35	+ 3,313
0,904	— 0,001	5,815	— 2,50	— 2,502	+ 3,315	+ 3,313
1	+ 0,015	5,845	— 2,565	— 2,534	3,28	+ 3,311

On a évidemment :

$$\delta_i = \delta'_{CHCl_3} - \delta'_{C_6H_{12}}$$

et

$$\delta_{CHCl_3} = \delta'_{CHCl_3} - \frac{2\pi}{3}(\chi_E - \chi_{H_2O})$$

$$\delta_{C_6H_{12}} = \delta'_{C_6H_{12}} - \frac{2\pi}{3}(\chi_E - \chi_{H_2O}).$$

Il apparaît clairement sur les courbes de la figure 5 que le déplacement chimique absolu du chloroforme est beaucoup plus important que celui du cyclohexane.

Ces courbes peuvent s'interpréter qualitativement de la façon suivante : lorsque la concentration en chloroforme croît, le cyclohexane subit des interactions de plus en plus différentes des interactions dans le liquide pur. Il en est de même du chloroforme lorsque la concentration en cyclohexane croît. Cependant le cyclohexane est peu sensible à l'effet de solvant, la variation de déplacement est inférieure à 10^{-8} pour des fractions molaires supérieures à 0,5.

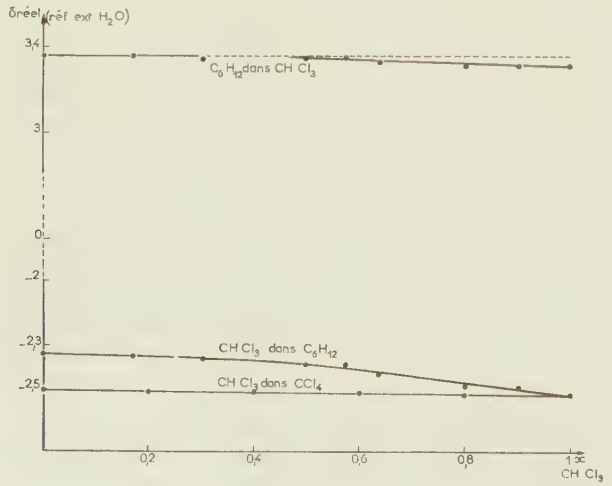


Fig. 5.

Ce résultat justifie l'emploi du cyclohexane en référence interne pour l'étude des interactions fortes, telles les liaisons hydrogènes, que nous avons présentées dans la première partie de ce mémoire ([27]).

Nous avons vérifié également que les déplacements chimiques par rapport au cyclohexane des groupes CH_3 placés en position β d'une fonction alcool était indépendants de la concentration.

Par contre l'étude des effets de solvants nécessite l'emploi d'une référence externe et la mesure des susceptibilités des solutions et de la substance de référence. Les exemples ci-après montrent l'intérêt de cette étude.

Effets de solvants dans les solutions :

$CHCl_3 - CCl_4$, $CHCl_3 - CH_2Br_2$,
$CH_3COCH_3 - CHCl_3$, $CH_3COCH_3 - CCl_4$.

Les tableaux IV, V, VI, VII rassemblent les résultats relatifs à ces différents systèmes : fraction molaire x, susceptibilité volumique χ, déplacement chimique observé δ', déplacement chimique réel

TABLEAU IV

x_{CHCl_3}	χ	δ_{obs}	δ_{CHCl_3}
1	— 0,735	— 2,565	— 2,532
0,8	— 0,723	— 2,535	— 2,527
0,6	— 0,713 6	— 2,515	— 2,526
0,5	— 0,710	— 2,505	— 2,525
0,2	— 0,697	— 2,475	— 2,522
0,1	— 0,693 4	— 2,467	— 2,523
0	— 0,690	— (2,455)	— (2,513)

TABLEAU V

x_{CHCl_3}	χ	$\delta_{obs\ CHCl_3}$ **	δ_{CHCl_3}	$\delta_{obs\ CH_2Br_2}$ **	$\delta_{CH_2Br_2}$
1	— 0,735	— 4,675	— 2,533	(— 2,35) *	— (0,209)
0,827	— 0,770	— 4,775	— 2,56	— 2,45	— 0,235
0,565	— 0,818	— 4,915	— 2,60	— 2,59	— 0,275
0,398	— 0,849	— 5,025	— 2,64	— 2,685	— 0,305
0,200	— 0,891	— 5,140	— 2,672	— 2,80	— 0,332
0,099	— 0,913	— 5,206	— 2,694	— 2,865	— 0,354
0	— 0,936	— (5,25) *	— (2,688)	— 2,91	— 0,348

* Valeurs extrapolées.
** Référence externe $CHCl_3$.

TABLEAU VI

x_{CHCl_3}	$\Delta\chi\ 10^6$ par rapport à H_2O	$\delta_{obs\ CHCl_3}$	δ_{CHCl_3}	$\delta_{obs\ acétone}$	$\delta_{acétone}$
0	0,259	— (2,58)	— (3,12)	3,345	2,803
0,092	0,232	— 2,615	— 3,10	3,285	2,80
0,186	0,204	— 2,635	— 3,062	3,215	2,788
0,379	0,148	— 2,67	— 2,98	3,045	2,735
0,579	0,089	— 2,66	— 2,846	2,885	2,70
0,786	0,031	— 2,625	— 2,69	2,71	2,645
1	— 0,015	— 2,565	— 2,532	2,53	2,563

TABLEAU VII

$x_{acétone}$	$\Delta\chi\ 10^6$ par rapport à H_2O	$\delta_{observé}$	$\delta_{réel}$
0	0,029	(2,71)	(2,65)
0,096	0,044	2,755	2,663
0,190	0,062	2,80	2,67
0,393	0,099	2,925	2,718
0,602	0,150	3,04	2,73
0,798	0,202	3,18	2,757
1	0,259	3,345	2,803

par rapport à l'eau δ, calculé à l'aide de la correction $\frac{2\pi}{3}\Delta\chi$. Les courbes des figures 5, 6, 7 et 8 représentent la variation du déplacement chimique réel par rapport à l'eau des protons des molécules en fonction de la fraction molaire dans ces différentes solutions.

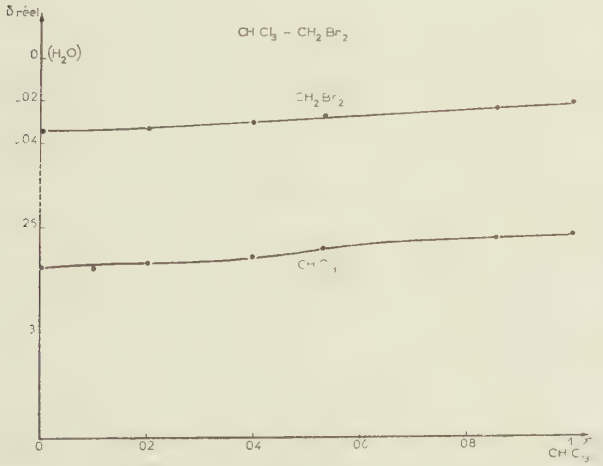


Fig. 6.

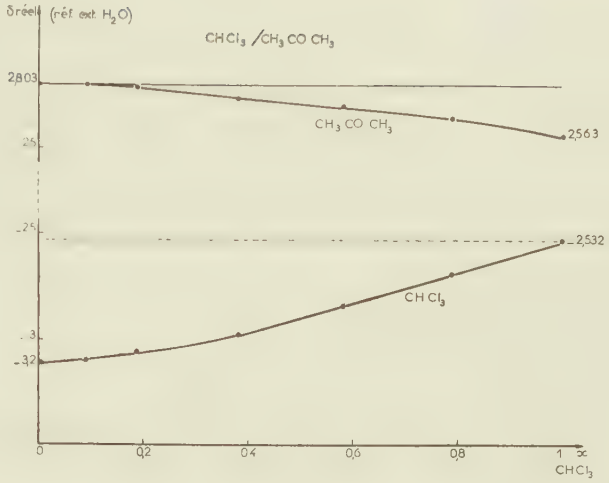


Fig. 7.

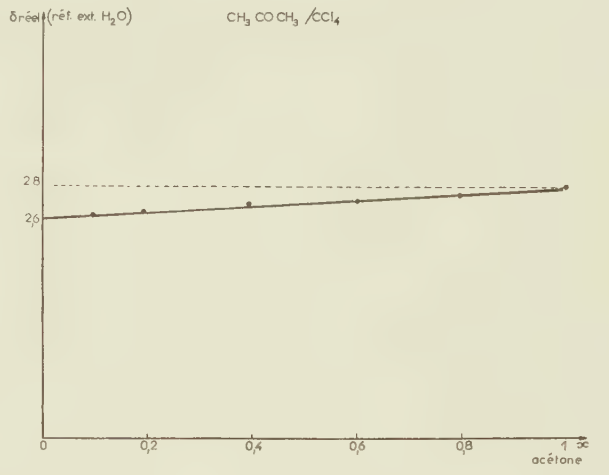


Fig. 8.

Le tableau VIII indique les déplacements chimiques en p.p.m. des protons des solutés en dilution infinie dans différents solvants, par rapport aux corps purs.

TABLEAU VIII

Solvant / Soluté	C_6H_{12}	$CHCl_3$	CCl_4	CH_2Br_2	CH_3COCH_3
C_6H_{12}	0	— 0,05	—	—	—
$CHCl_3$	0,19	0	0,02	— 0,155	— 0,588
CH_2Br_2	—	— 0,139	—	0	—
CH_3COCH_3 .	—	— 0,240	— 0,153	—	0

Comme l'a déjà remarqué Bothner By, ce tableau fait apparaître la « sensibilité d'un soluté au solvant

d'une part » et « le pouvoir perturbateur » du solvant d'autre part. Le chloroforme par exemple est un des composés les plus sensibles aux effets des solvants : les perturbations vont en croissant du cyclohexane à l'acétone dans l'ordre du tableau VIII; le déplacement chimique du chloroforme dans l'acétone est particulièrement important; on sait qu'il s'agit d'une association par liaison hydrogène; LEMANCEAU et coll. ([28]) ont fait une mise au point des travaux relatifs à ce système et donné une interprétation quantitative du déplacement chimique en fonction de la concentration.

On remarque également que le tétrachlorure de carbone a sur le chloroforme le même effet perturbateur que le chloroforme lui-même.

Le dibrométhane plus perturbant que le chloroforme semble par ailleurs moins sensible au solvant que ce dernier.

L'acétone enfin est nettement perturbé par le chloroforme; peut-être est-ce partiellement dû à l'association moléculaire acétone-chloroforme.

Nous nous proposons de faire ultérieurement une étude systématique de l'effet de solvant et de confronter les résultats avec ceux des méthodes optiques, diélectriques, spectroscopiques et thermodynamiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. BARBIER, J. DELMAU et G. BENE. — *J. Chim. phys.*, 1961, p. 764.
(2) E. D. BECKER. — *J. phys. Chem.*, 1959, **63**, 1379.
(3) N. BLOEMBERGEN et W. C. DICKINSON. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 179.
(4) N. BLOEMBERGEN. — *J. chem. Phys.*, 1957, **27**, 595.
(5) A. A. BOTHNER BY et R. E. GLICK. — *J. chem. Phys.*, 1957, **26**, 1647.
(6) A. A. BOTHNER BY et R. E. GLICK. — *J. Mol. Spectr.*, 1960, **5**, 52.
(7) B. A. BOTHNER BY et C. NAAR COLIN. — *J. amer. chem., Soc.*, 1958, **80**, 1728.
(8) A. D. BUCKINGHAM, T. SHAEFFER et W. G. SCHNEIDER. — *J. chem. Phys.*, 1960, **32**, 1227.
(9) W. C. DICKINSON. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 717.
(10) D. F. EVANS. — *J. chem. Soc.*, 1959, p. 2003.
(11) D. F. EVANS. — *Proc. Chem. Soc.*, 1958, p. 115.
(12) Mme M. FREYMANN et R. FREYMANN. — *C. R.*, 1960, **250**, 3638.
(13) R. E. GLICK, D. F. KATES et S. J. EHRENSON. — *J. chem. Phys.*, 1959, **31**, 567.
(14) R. E. GLICK et S. J. EHRENSON. — *J. phys. Chem.*, 1958, **62**, 1599.
(15) P. HIGHAM et R. E. RICHARDS. — *Proceding of chem Soc.*, 1959, p. 128.
(16) A. PACAULT. — *Principes généraux de la magnétochimie.* Extraits de la *Revue Scientifique*, 1944.
(17) C. A. REILLY, H. M. MCCONNELL et R. G. MESSENHEIMER. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 264 A.
(18) M. J. STEPHEN. — *Mol Phys.*, 1958, **1**, 223.
(19) J. N. SHOOLERY et B. ALDER. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 805.
(20) G. V. D. TIERS. — *J. phys. Chem.*, 1958, **62**, 1151.
(21) K. VENKATESWARLU et S. SRIRAMAN. — *Bull. chem. Soc. Jap.*, 1958, **31**, 211.
(22) E. B. WHIPPLE, J. H. GOLDSTEIN, L. MANDELL, G. S. REDDY et G. R. MCCLURE. — *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 1321.
(23) J. R. ZIMMERMAN et M. R. FOSTER. — *J. phys. Chem.*, 1957, **27**, 192.
(24) FREI et BERNSTEIN. — *J. chem. Phys.*, 1962, **37**, 1891.
(25) LAPEYRE. — D.E.S. Bordeaux, 1963.
(26) Mme N. SOUTY. — *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, à paraître.
(27) C. LUSSAN. — *J. Chim. phys.*, 1963, p. 1100.
(28) B. LEMANCEAU, C. LUSSAN, N. SOUTY et R. BIAIS. — XIIIe Réunion de la Société de Chimie Physique, *J. Chim. phys.* (à paraître).

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*. — Dépôt légal 2e trimestre 1964. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND A CHARTRES. *Printend in France.*

TROISIEME PARTIE

Résonance magnétique nucléaire et thermodynamique statistique des interactions moléculaires

DEPLACEMENT CHIMIQUE EN SOLUTION ET THERMODYNAMIQUE

I - INTRODUCTION.

L'étude expérimentale de l'état liquide et en particulier des solutions, a été à l'origine l'apanage presque exclusif des thermodynamiciens. Les résultats essentiellement phénoménologiques apportèrent de nombreux renseignements sur les grandeurs de mélange mais pratiquement pas sur la nature des intéractions et la structure statistique de l'état liquide. Il fallut attendre l'apport des spectroscopistes pour entrevoir les phénomènes à l'échelle moléculaire. En effet, les premiers resultats sur la structure des solutions où s'établissent les liaisons hydrogène, sont dus à la spectroscopie infra-rouge, qui permet de calculer avec quelques difficultés d'ailleurs, les constantes d'équilibre.

Il est alors possible de comparer les enthalpies de mélange obtenues à partir de ces constantes avec celles que donnent les mesures thermodynamiques.

Dans la première partie de ce travail, nous avons déterminé les constantes d'équilibre en supposant la solution idéale. Si le domaine de concentration étudié dans le cas de la plupart des techniques spectroscopiques - solutions très diluées - répond à cet impératif, en RMN par contre, les concentrations exploitables ne peuvent être inférieures à quelques millièmes en fraction molaire dans l'état actuel de la technique.

Aussi pour pallier cet inconvénient, il nous a semblé intéressant d'essayer d'aborder le problème d'une autre manière, c'est-à-dire, partant d'un modèle statistique et des données de RMN, calculer les grandeurs de mélange. On évite ainsi d'être tributai-

re de la restriction introduite par l'hypothèse des solutions idéales.

Il nous faut donc :

1- Choisir un modèle statistique

2- Etablir compte tenu de ce modèle, l'expression de l'enthalpie de mélange en fonction des déplacements chimiques

3- Exploiter un mélange vérifiant en première approximation les hypothèses de base du modèle choisi.

Nous avons utilisé le modèle du réseau (1) (2) (3) exploitable dans le cas de solutions pour lesquelles :

a) Volume d'excès égal à zéro

b) Molécules dont le volume est approximativement le même.

Remarque : L'enthalpie de mélange est due aux interactions entre molécules par l'intermédiaire de tous les atomes périphériques, alors que le déplacement chimique ne concerne qu'un ou quelques protons.

Par exemple, la courbe de résonance du mélange chloroforme acétone, donne le déplacement du proton du chloroforme dans l'interaction $CCl_3CH\ldots O = C(CH_3)_2$.
De toutes les interactions possibles $CCl_3H\ldots CH_3COCH_3$, $CHCl_3\ldots CH_3COCH_3$ etc... celle qui met en jeu la liaison hydrogène est la plus forte, aussi pourra-t-on négliger les autres en première approximation.

Ceci nous conduit à une constatation fondamentale quant à l'exploitation des résultats expérimentaux : des z molécules voisines de celle du chloroforme, une seule a une influence prépondérante sur le déplacement chimique. La courbe de RMN ne doit donc être utilisée que dans le cas où elle représente l'interaction principale.

Le tableau ci-dessous résume les processus possibles lors de l'étude expérimentale de l'état liquide.

Données expérimentales	Hypothèses
Pressions de vapeur	⟶ Coef. d'activité ⟶ ΔG_e
Déplacement chimique	Solution idéale $- - - K \rightarrow \Delta G$ association
Déplacement chimique	Modèle du réseau $-- \gamma \longrightarrow \Delta G$ excès

II- RAPPEL SUR LE MODELE DU RESEAU.

Supposons deux réseaux α et β, formés chacun de molécules A et B, décalés l'un par rapport à l'autre de telle sorte qu'une molécule se trouvant au noeud d'un des réseaux ne soit entourée que de molécules de l'autre réseau. Le dénombrement des paires est ainsi facilité. Le nombre de premiers voisins est appelé z (nombre de coordination). Il est égal à quatre dans le cas d'un réseau plan, à huit s'il est cubique.

Supposons qu'il y ait $\alpha_A N_A$ molécules A sur le réseau A il y a donc $(1 - \alpha_A)N_A$ molécules A sur le réseau β.

De même, il y a $\alpha_B N_B$ molécules B sur β et $(1 - \alpha_B)N_B$ sur α. Le nombre de molécules sur chacun des réseaux est $\frac{N}{2}$; $(N = N_A + N_B)$ d'où les relations :

$$(1 - \alpha_A)N_A + \alpha_B N_B = (1 - \alpha_B)N_B + \alpha_A N_A = \frac{N}{2}$$

Le calcul du nombre de paires est alors très simple. Considérons une molécule A sur le réseau α ; la probabilité pour qu'elle fasse une paire A.A avec une molécule A du réseau β dans une direction donnée est :

$$\frac{(1 - \alpha_A)N_A}{\frac{N}{2}}$$

Comme il y a $\alpha_A N_A$ molécules A sur α et z façons de faire une paire

$$N_{AA} = z \frac{(1 - \alpha_A)N_A}{\frac{N}{2}} \times \alpha_A N_A = 2z(1 - \alpha_A)\alpha_A \frac{N_A^2}{N} \qquad (1)$$

De même :

$$N_{BB} = 2z(1 - \alpha_B)\frac{N_B^2}{N}\alpha_B \qquad (2)$$

$$N_{AB} = N_{BA} = 2z \frac{N_A N_B}{N} [\alpha_A \alpha_B + (1 - \alpha_A)(1 - \alpha_B)] \qquad (3)$$

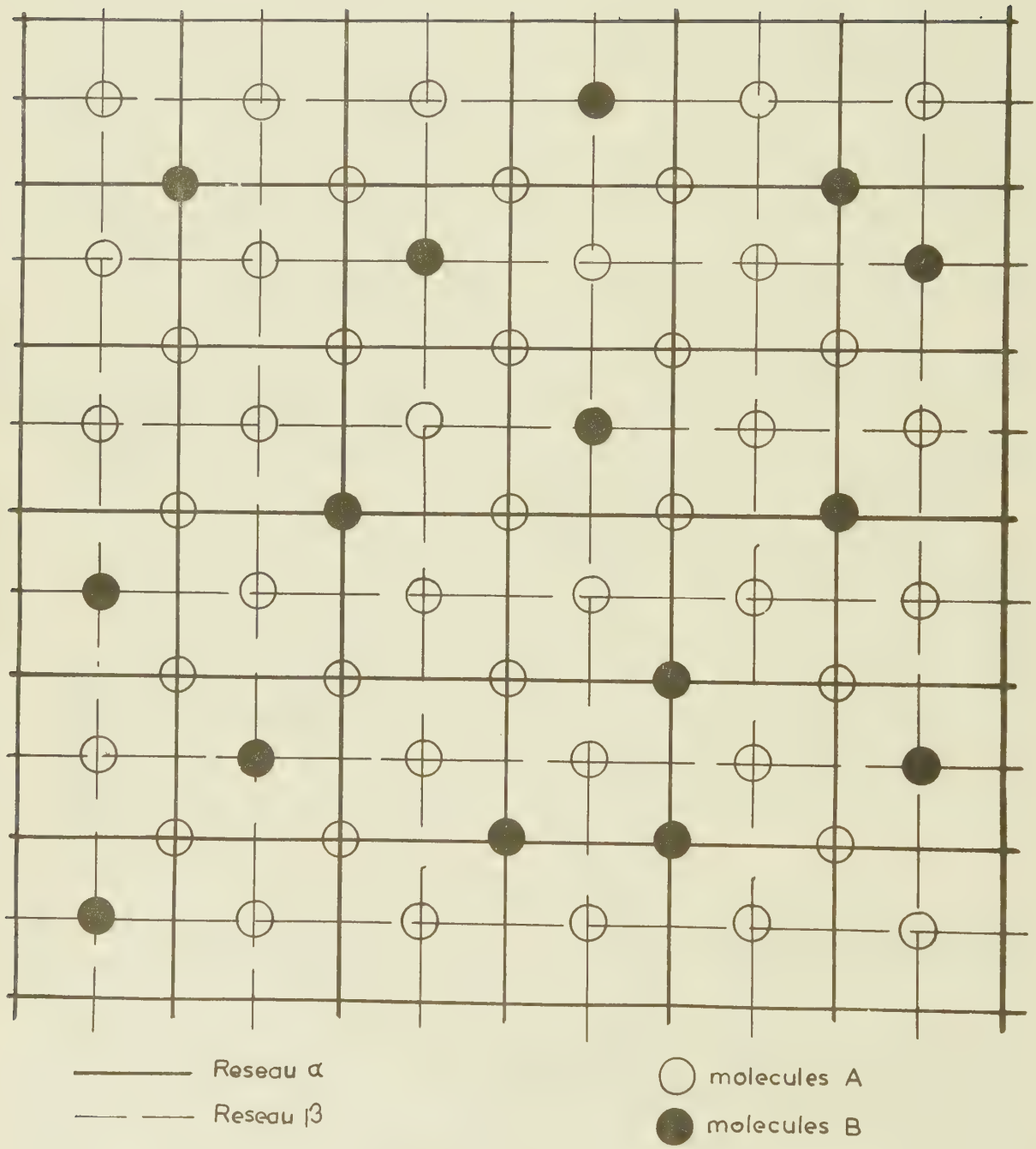
On constate immédiatement que si

$$\alpha_A = \alpha_B = \frac{1}{2}$$

on a autant de molécules de chaque espèce sur les réseaux α et β.

Quelle que soit la distribution des molécules :

$$N_{AA} + N_{BB} + N_{AB} = z \frac{N}{2}$$


Reseau α
Reseau β
molecules A
molecules B

III - CALCUL DU DEPLACEMENT CHIMIQUE.

Supposons que l'on étudie le déplacement d'un ou des protons de la molécule A

$$\delta_1 = \frac{N_{AA}}{N_A}\,\delta_{AA} + \frac{N_{AB}}{N_A}\,\delta_{AB} \qquad (4)$$

De même pour les protons de la molécule B

$$\delta_2 = \frac{N_{BB}}{N_B}\,\delta_{BB} + \frac{N_{AB}}{N_B}\,\delta_{BA} \qquad (4bis)$$

Nous faisons l'hypothèse que la loi de l'échange est valable et que l'intéraction AB est égale à l'intéraction BA (ce qui n'entraîne pas $\delta_{AB} = \delta_{BA}$).

Lorsqu'on étudie le déplacement $\delta_1 = f(x_A^o)$ on mesure en général la perturbation d'un seul proton celui qui par exemple est soumis à la plus forte intéraction (proton de la fonction hydroxylique dans le cas des alcools).

Utilisons la relation (4) et remplaçons N_{AA} et N_{AB} par leurs valeurs établies précédemment.

$$\delta_1 = \frac{2z}{N}\left[N_A\alpha_A(1-\alpha_A)\delta_{AA} + N_B[\alpha_A\alpha_B + (1-\alpha_A)(1-\alpha_B)\delta_{AB}]\right]$$

ou en explicitant en fonction des fractions molaires

$$x_A^o = \frac{N_A}{N} \qquad \text{et} \qquad x_B^o = \frac{N_B}{N} = 1 - x_A^o$$

$$\delta_1 = 2z\left[x_A^o\alpha_A(1-\alpha_A)\delta_{AA} + (1-x_A^o)[\alpha_A\alpha_B + (1-\alpha_A)(1-\alpha_B)]\,\delta_{AB}\right] \qquad (5)$$

On a coutume, en particulier dans l'étude de solutions solides, d'introduire la notion d'ordre local à courte distance. En effet, si :

$$\alpha_A = \alpha_B = \frac{1}{2}$$

l'occupation des sites se fait suivant les lois du hasard (désordre total). Il est donc logique de caractériser l'ordre dans le mode d'occupation des réseaux par des fonctions f_A et f_B telles que :

$$\alpha_A - \frac{1}{2} = f_A \quad \text{et} \quad \alpha_B - \frac{1}{2} = f_B$$

f_A et f_B sont reliés simplement aux fractions molaires

$$x_A^o = \frac{f_B}{f_A + f_B} \qquad x_B^o = \frac{f_A}{f_A + f_B}$$

Le déplacement chimique devient :

$$\delta_1 = 2z \left[x_A^o \left(\frac{1}{4} - f_A^2\right)\delta_{AA} + (1 - x_A^o) \left[\frac{1}{2} + 2 f_A f_B\right] \delta_{AB} \right]$$

en tenant compte que

$$f_B = \frac{x_A^o}{1 - x_A^o} f_A$$

et en groupant les termes en f_A^2

$$\delta_1 = 2z \left[\frac{x_A^o}{4} \delta_{AA} + \frac{(1 - x_A^o)}{2} \delta_{AB} + x_A^o f_A^2 (2\delta_{AB} - \delta_{AA}) \right]$$

On remarque que les deux premiers termes du second membre sont fonction de δ_{AA} et δ_{AB} (supposés constants dans tout le domaine de concentration) et proportionnels aux fractions molaires.

Aussi lorsque $f_A = 0$ la courbe $\delta_1 = f(x_A^o)$ est une droite ; il n'y a écart à la droite que lorsque f_A n'est pas nul.

«L'établissement d'un ordre local dans la structure d'un liquide (ordre dû aux intéractions A..B différentes de A.A et B.B) se manifeste par une courbure des courbes de RMN».

Discussion de la relation (6).

La courbure est d'autant plus grande que f_A est grand et que la différence :

$$2\,\delta_{AB} - \delta_{AA}$$

est importante. Il est d'ailleurs probable que f_A est lié à cette différence. Mais f_A est toujours inférieur à 1/2, aussi il se peut que dans le cas d'intéractions très faibles, la courbure ne soit pas visible expérimentalement. Par contre, elle peut apparaître au cours de mesures à basse température.

On ne peut donc affirmer qu'il y ait désordre total si la courbe de déplacement chimique est apparemment une droite.

L'exploitation de la relation (6) se heurte à quelques difficultés car elle contient trois inconnues f_A^2, δ_{AA} et δ_{BB}.

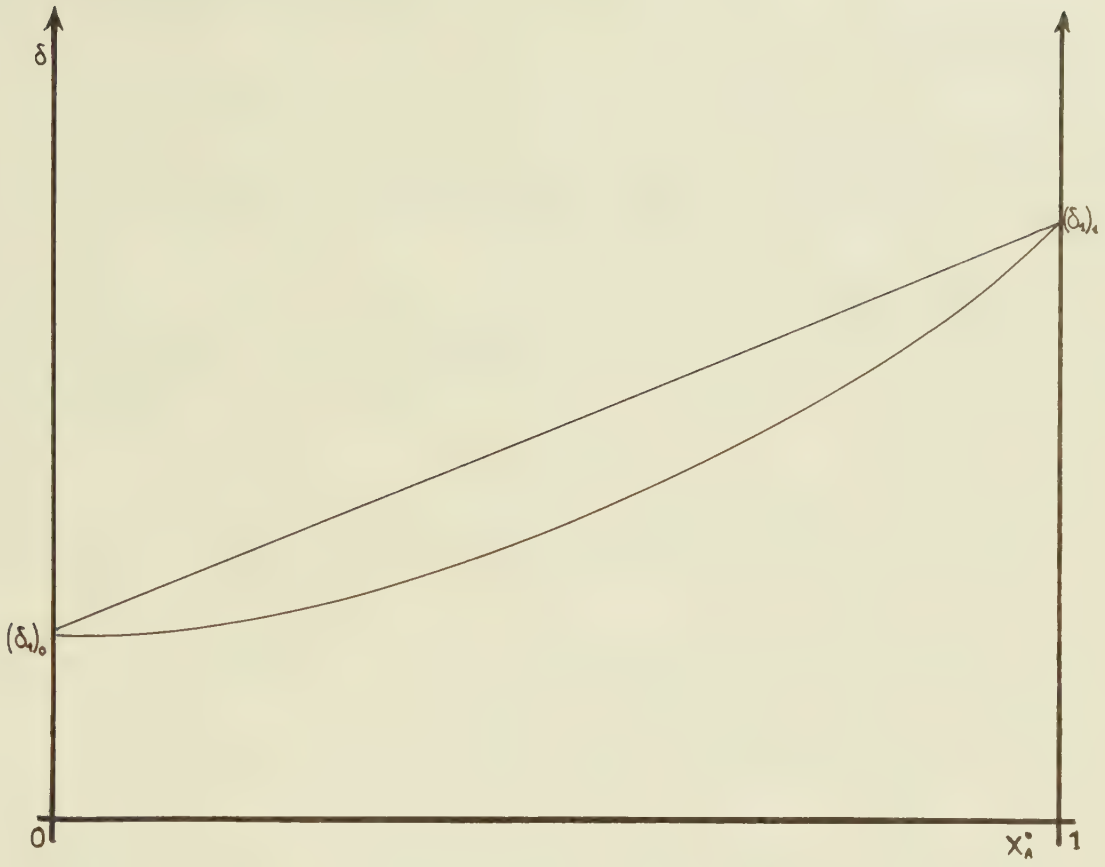
Aussi le seul moyen d'obtenir des renseignements à partir de la courbe expérimentale est d'utiliser les limites.

En effet lorsque x_A^o est égal à 1, le déplacement est :

$$\delta_1 = \frac{z}{2} \delta_{AA}$$

puisque $f_A^2 = 0$. Soit $(\delta_1)_1$ cette limite.

Lorsque x_A^o tend vers zéro, δ_1 tend vers $z\,\delta_{AB}$, soit $(\delta_1)_o$.



L'expression du déplacement chimique se réduit à :

$$\delta_1 = x_A^\circ(\delta_1)_1 + (1- x_A^\circ)(\delta_1)_0 + 4x_A^\circ f^2 [(\delta_1)_0 - (\delta_1)_1]$$

Cette formule peut encore être simplifiée si on prend comme origine des déplacements celui du corps A pur, $(\delta_1)_1 = 0$

$$\delta_1 = (1 - x_A^\circ)(\delta_1)_0 + 4x_A^\circ f^2 (\delta_1)_0 \qquad (7)$$

IV- EXPRESSION DE L'ENERGIE LIBRE DE MELANGE EN FONCTION DU DEPLACEMENT CHIMIQUE.

La relation qui donne l'enthalpie libre de mélange des solutions régulières en thermodynamique statistique, peut être établie de diverses manières et on en trouve le détail dans les ouvrages de PRIGOGINE (3), GUGGENHEIM (2), HILDEBRAND et SCOTT (1).

En particulier GUGGENHEIM a montré que :

$$\frac{\Delta Gm}{RT} = x_A^o \ln x_A^o + (1 - x_A^o) \ln (1 - x_A^o) + \frac{1}{2} z \left[\ln \frac{N_A - N_{AB}}{N_A - N^*_{AB}} + (1 - x_A^o) \ln \frac{N_B - N_{AB}}{N_B - N^*_{AB}} \right] \quad (8)$$

où $N^*_{AB} = \frac{N_A N_B}{N_A + N_B}$ et N_{AB} le nombre de paires AB

Les formules (1), (2) et(3) peuvent s'expliciter de la façon suivante :

$$N_{AA} = 2z \left(\frac{1}{4} - f_A^2\right) x_A^o N_A$$

$$N_{BB} = 2z \left[\frac{1}{4} - \left(\frac{x_A^o}{1 - x_A^o}\right)^2 f_A^2\right] (1 - x_A^o) N_B$$

$$N_{AB} = 4z (1 - x_A^o) N_A \left[\frac{1}{4} + \frac{x_A^o}{1 - x_A^o} f_A^2\right]$$

De même, afin d'introduire les fractions molaires dans la relation (8), divisons par le nombre total de particules N.

Le quotient $\frac{N_A - N_{AB}}{N_A - N^*_{AB}}$ devient :

$$\frac{\frac{N_A}{N} - \frac{N_{AB}}{N}}{\frac{N_A}{N} - \frac{N^*_{AB}}{N}} = \frac{x_A^o - \xi}{x_A^{o\,2}}$$

avec $\xi = \frac{N_{AB}}{N} = x_A^o (1 - x_A^o) + 4 x_A^o f_A^2$

En définitive :

$$\frac{N_A - N_{AB}}{N_A - N^*_{AB}} = 1 - 4 f^2 \quad \text{et} \quad \frac{N_B - N_{AB}}{N_B - N^*_{AB}} = 1 - 4 f^2 \frac{x_A^{o\,2}}{(1 - x_A^o)^2}$$

On obtient alors :

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = x_A^o \ln x_A^o + (1 - x_A^o) \ln (1 - x_A^o) + \frac{1}{2} z \left[x_A^o \ln (1 - 4f^2) + (1 - x_A^o) \ln \frac{1 - 4f^2 x_A^{o\,2}}{(1 - x_A^o)^2} \right] \quad (9)$$

et f^2 est obtenu immédiatement à partir des mesures RMN grâce à la relation (7).

Comparaison avec les données thermodynamiques.

Nous avons choisi le mélange chloroforme acétone parce que l'on peut obtenir le déplacement chimique de l'intéraction principale $CCl_3CH...OC(CH_3)_2$ et aussi parce que la bibliographie donne les valeurs expérimentales des grandeurs thermodynamiques.

La valeur de f^2 est déterminée à partir de la formule (7) et la relation (9) permet alors de calculer ΔGm.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

Les grandeurs expérimentales sont x_A^o (fraction molaire de chloroforme) et δ_1 (déplacement chimique du proton de CCl_3H).

x_A^o	δ_1	f^2	$1-4f^2$	$1-4f^2\frac{x_A^{o\,2}}{(1-x_A^o)^2}$	γ_A	γ_B
0	0,7	0	1	1	"	1
0,2	0,65	0,16	0,36	0,96	0,6	0,98
0,4	0,55	0,116	0,536	0,794	0,73	0,89
0,5	0,47	0,078	0,688	0,688	0,83	0,82
0,6	0,36	0,048	0,808	0,631	0,89	0,79
0,7	0,26	0,025	0,9	0,46	0,94	0,68
0,8	0,17	0,013	0,948	0,168	0,97	0,41
1	0	0	1	1	1	"

Nos mesures ont été faites à 299°K $\pm$ 1°, mais les valeurs des coefficients d'activité ont été déterminées à 308°K (4).

Nous avons porté sur les courbes de la figure (1) les coefficients d'activité corrigés dans l'hypothèse des solutions régulières (le logarithme des coefficients d'activité est inversement proportionnel à la température).

Notons un point aberrant $x_A^\circ = 0,8$ probablement dû à la faible valeur de $f^2 = 0,013$ très imprécise.

La figure (2) représente la courbe de l'enthalpie libre de mélange:

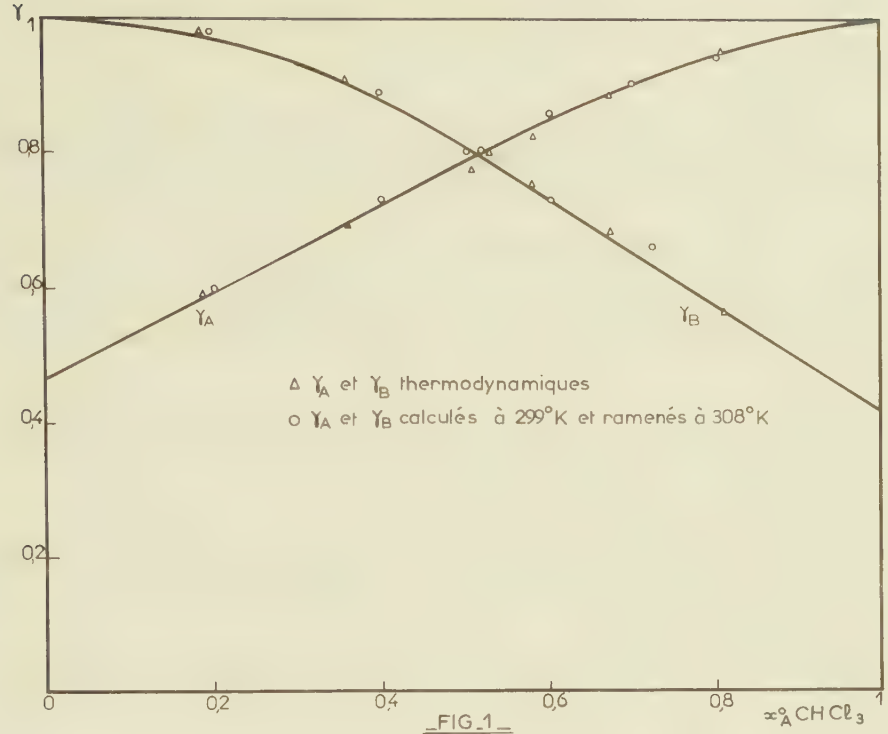

γ 1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
γA
γB
Δ γA et γB thermodynamiques
o γA et γB calculés à 299°K et ramenés à 308°K
x°A CH Cl3

_FIG_1_

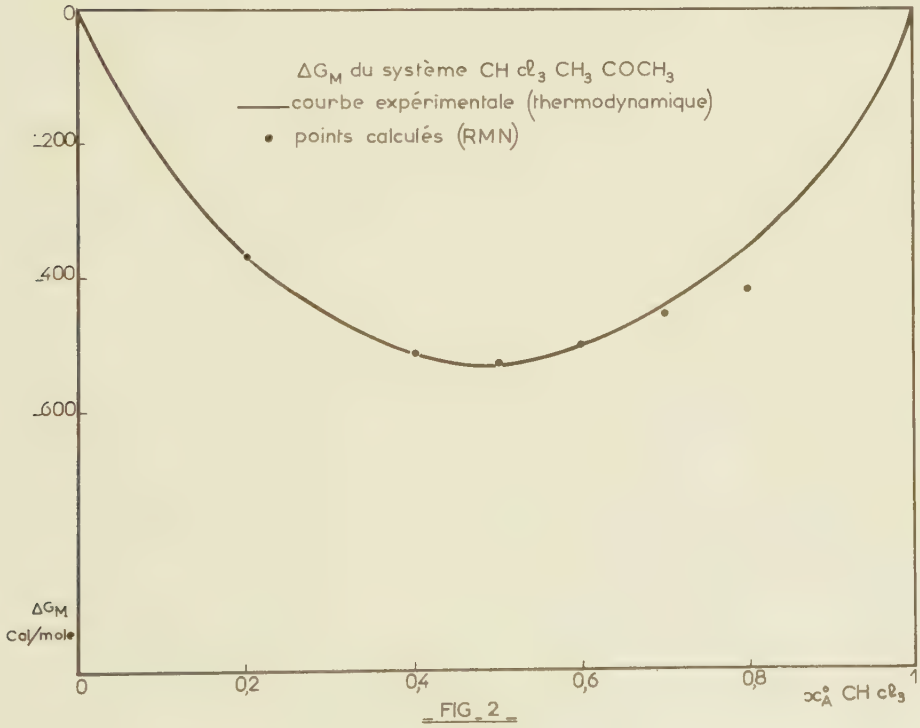

0
-200
-400
-600
ΔGM
Cal/mole
ΔGM du système CH cl3 CH3 COCH3
courbe expérimentale (thermodynamique)
points calculés (RMN)
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
x°A CH cl3

_FIG_2_

V- CONCLUSION.

L'accord relativement bon entre les résultats donnés par les mesures thermodynamiques et ceux obtenus à partir de la résonance magnétique nucléaire est en faveur d'un tel essai.

Notons que GUGGENHEIM a montré que le dénombrement des paires, soit par la méthode de Bethe, soit par l'analyse combinatoire, est identique quant aux résultats à l'approximation quasi-chimique, c'est-à-dire à la relation exprimant la constante d'équilibre.

Les méthodes statistiques ne peuvent être utilisées sans précautions, il faut tenir compte de la spécificité de la méthode d'observation qui dans le cas de la spectroscopie n'appréhende qu'une partie de la molécule.

Les résultats des études spectroscopiques permettent d'introduire dans les calculs de thermodynamique statistique les intéractions locales dont la somme se manifeste en thermodynamique phénoménologique.

Il nous semble que cette voie est à explorer et que la résonance nucléaire doit apporter une contribution importante dans ce domaine.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J.H. HILDEBRAND et R.S. SCOTT— Solubility of non electrolytes
Rheinhold (New York) 1949

(2) E.A. GUGGENHEIM — Mixtures (Oxford University Press) 1952

(3) I. PRIGOGINE — The molecular Theory of solutions 1957

(4) J. ZADWISKI — Z. physik. chem. 35, 129 (1900)

CONCLUSION

La première partie montre que l'on peut déterminer avec une précision suffisante les constantes d'équilibre d'association ou de complexation d'alcools dans des solvants inertes ou complexants. L'accord entre les courbes de RMN théoriques et expérimentales est en effet excellent jusqu'à une fraction molaire en alcool de l'ordre de 0,6 bien que de nombreuses hypothèses aient dû être introduites : validité de la loi «d'échange», solution idéale associée, choix d'un modèle particulier. Dans certains cas, la comparaison avec les résultats obtenus par d'autres techniques n'est pas satisfaisante ; on ne peut déterminer actuellement d'où proviennent les divergences ni même quelle est la spectroscopie ou la méthode qui donne les résultats les plus valables.

Dans la deuxième partie nous avons montré que le facteur de correction dans les mesures en référence externe est :

$$\frac{2\pi}{3} \Delta K$$

($\Delta K = K_{sol.} - K_{réf.}$) et non celui proposé par BOTHNER-BY et GLICK. Ces auteurs avaient remplacé le «facteur de forme»

$$\frac{2\pi}{3} = 2{,}09$$

par une valeur empirique égale à 2,63. L'écart entre ces deux valeurs doit être attribué à des intéractions moléculaires faibles.

L'accord constaté dans la troisième partie, entre l'enthalpie libre de mélange calculé - à partir de la RMN et de la thermodynamique statique - et celle mesurée par ZADWISKI est satisfaisant. Ceci montre qu'il est possible d'utiliser les théories statiques de l'état liquide dans l'étude des déplacements chimiques par effet de solvant.

TABLE DES MATIERES

PREMIERE PARTIE.

A.- Etude théorique du déplacement chimique du proton dans les associations moléculaires.

Introduction.
Calcul du déplacement chimique du proton dans les associations.
Calcul du déplacement chimique du proton dans les complexes.
Calcul du déplacement chimique du proton dans les systèmes ternaires: alcools solvant complexant, solvant inerte.

B.- Etude expérimentale du déplacement chimique du proton dans les associations moléculaires.

Association des alcools.
Complexation des alcools.
Mélanges ternaires.

C.- Appendice.

Origine des produits.
Purification des produits.
Préparation des échantillons.

DEUXIEME PARTIE.

Position du problème.
Correction de susceptibilité.
Travaux de BOTHNER BY et GLICK.
Détermination du facteur de forme à l'aide de solutions idéales.
Résultats expérimentaux.
Référence interne.
Repérage interne indépendant de la forme de l'échantillon.
Etude d'une référence interne à l'aide d'une référence externe.
Effets de solvants dans les solutions.

TROISIEME PARTIE.

Résonance magnétique nucléaire et thermodynamique statistique des interactions moléculaires.

Introduction.
Rappel sur le modèle du réseau.
Calcul du déplacement chimique.
Expression de l'énergie libre du mélange en fonction du déplacement chimique.
Conclusion.

CONCLUSION.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

THEORIES STATISTIQUES DE L'ETAT LIQUIDE

Vu et approuvé

Bordeaux, le 6 novembre 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer

Bordeaux, le 10 novembre 1964

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN